

Zur Kenntnis von funktionell substituierten Triborylaminen

**Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig – Maximilians – Universität
München**

**vorgelegt von
Peter Otto
aus Hannover**

Juli 1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 28.07.1986

And no one shall work for money
and no one shall work for fame
But each for the joy of working

Rudyard Kipling

Ein Dankeschön

Tina

und

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1983 bis Februar 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig - Maximilians - Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für die freundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis sowie für seine großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. W. Storch danke ich für die vielen Stunden der Diskussion, für die intensive Betreuung, für die direkte und sofortige Hilfe bei Problemfragen und last but not least, für seine Freundschaft und sein persönliches Engagement.

DANK

An erster Stelle sei allen Arbeitskreismitgliedern, ohne deren Beitrag diese Arbeit nicht hätte gelingen können, ganz herzlich gedankt. Insbesondere möchte ich hierbei danken:

Frl. E. Schneider und B. Krämer, die mit experimentellem Geschick wertvolle Hilfe leisteten;

Herren Prof. Dr. H. Nöth und W. Rattay für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse;

Herren Dr. J. Kroner und Dr. R. Staudigl für die Überlassung von MNDO - Berechnungen und Auswertungen von STO - 3G Berechnungen an Triborylaminen;

allen Kolleginnen und Kollegen, die eigene Arbeitszeit für die Aufnahme von NMR - Spektren opferten: Frau Dr. H. Prigge, Frl. A. Bittner, Frau Dr. S. Kersch, Herrn P. Kölle, Herrn Dr. D. Schlosser, Frl. U. Stara und Herrn Dr. B. Wrackmeyer;

Frau D. Ewald für die oft mühevollen Aufnahme zahlreicher Massenspektren
Den Herren K. May, T. Franz und S. Dresler für ihre Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen Praktika bzw. Zulassungsarbeiten;

Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung der C -, H - und N - Analysen;

den Herren H. Lenke und R. Klinger für die Erledigung aller glas-technischer Arbeiten;

Herrn Dipl. Ing. U. Krispler für die Einweisung in das Textformatierprogramm PROSEMA;

meiner Freundin C. Cawthra für das **Tippen** am oftmals unfreundlich reagierenden Terminal im LRZ.

Auch allen nicht namentlich Erwähnten ein herzliches Dankeschön für ihre uneigennützigte Hilfe.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	6
1. <u>Stannylaminoborane</u>	6
1.1. Funktionell substituierte Stannylaminoborane	6
1.1.1. Einleitung	6
1.1.2. Reaktionen von Stannylaminen mit BX_3 (X = Cl, Br)	9
1.1.3. Reaktion von Alkylbordihalogeniden mit Stannylaminen	11
1.1.4. Reaktion von halogenierten Aminoborane mit Stannylaminen	13
1.2. Dialkylboryl(distannyl)amine	15
1.2.1. Einleitung	15
1.2.2. Darstellung und Eigenschaften	15
1.3. ^{11}B – und ^{14}N – NMR – spektroskopische Untersuchungen	17
1.4. ^{119}Sn – NMR – Spektren	19
1.5. $^2J(^{119}Sn^{117}Sn)$ in Distannazanen	24
1.6. 1H – und ^{13}C – NMR – Daten	26
1.7. Massenspektrometrische Untersuchungen	27
1.8. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an ausgewählten Stannylaminoborane	31
2. <u>Funktionell substituierte Diborylamine</u>	35
2.1. Einleitung	35
2.2. Darstellung und Stabilitäten von Diborylaminen des Typs $R' - N[B(X)R]_2$	37

2.2.1.	Reaktion von $N(\text{SnMe}_3)_3$ mit Alkylbordi­halogeniden und Trihalogenboranen 1:1	37
2.2.2.	Reaktion von Dialkylboryldistannylaminen mit Alkylbordi­halogeniden	39
2.2.3.	Funktionell substituierte Diborylamine mit sterisch anspruchsvollen Resten am Stickstoff	39
2.2.4.	^{11}B -, ^{14}N - NMR - spektroskopische Untersuchungen	40
2.3.	Diborylamine des Typs $\text{R}' - \text{N}[\text{B}(\text{X})\text{NR}_2]_2$	45
2.3.1.	Reaktion von Distannylaminen mit Cl_2BNMe_2	45
2.3.2.	Darstellung und Eigenschaften von $\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{X})\text{NR}_2]_2$	46
2.3.3.	Reaktion der Diborylamine $\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{X})\text{NMe}_2]_2$ mit BCl_3 und BBr_3	48
2.3.4.	Umsetzung cyclischer Diborylamine mit Halogenid Akzeptoren	52
2.3.5.	^{11}B -, und ^{14}N - NMR - spektroskopische Untersuchungen an Bis(aminohalogenboryl)aminen und ihren Salzen	53
2.3.6.	^1H -, und ^{13}C - NMR - spektroskopische Untersuchungen	58
2.4.	Vergleichende massenspektrometrische Untersuchungen an funktionell substituierten Diborylaminen	63
2.5.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an funktionell substituierten Diborylaminen	68
3.	<u>Funktionell substituierte Triborylamine</u>	72
3.1.	Einleitung	72
3.2.	Darstellung und Eigenschaften von perhalogenierten Tri - borylaminen	75
3.2.1.	Synthese durch Stannazanspaltung	75
3.2.2.	Darstellung perhalogenierter Triborylamine durch Umhalogenierung	77
3.2.3.	Reaktionen der perhalogenierten Triborylamine	78
3.2.3.1.	Umsetzung mit Aminen	78
3.2.3.2.	Reaktion von $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ mit MeOSiMe_3	80

3.2.3.3.	Umsetzung von $N(\text{BCl}_2)_3$ mit $t\text{BuLi}$	80
3.2.3.4.	Reaktionen zum Aufbau von Heterocyclen	81
3.2.4.	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	82
3.2.5.	Massenspektrometrische Untersuchungen an perhalogenierten Triborylaminen	84
3.3.	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen peralkylierter und partiell halogener Triborylamine	88
3.3.1.	Wege zu peralkylierten Triborylaminen	88
3.3.2.	Darstellung und Stabilität von B – Halogen/Organyl – substituierten Triborylaminen	89
3.3.3.	Substitutionsreaktionen an $N[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_3$ und $N[\text{B}(\text{Cl})\text{Et}]_3$	90
3.3.4.	Darstellung von asymmetrisch substituierten Triborylaminen $\text{R}_2\text{BN}(\text{BXR})_2$	92
3.3.5.	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an funktionell substituierten Triborylaminen	94
3.3.6.	Massenspektrometrische Untersuchungen an funktionell substituierten Triborylaminen	101
3.4.	Darstellung, Reaktionen und Eigenschaften von B – Amino/Halogen – substituierten Triborylaminen	106
3.4.1.	Synthese von $N[\text{B}(\text{X})\text{NMe}_2]_3$ durch direkte Stannazanspaltung	106
3.4.2.	Substitutionsreaktionen an $N[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_3$	107
3.4.3.	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Amino – substituierten Triborylaminen	111
3.4.4.	Massenspektren der Amino/Halogen – substituierten Triborylamine	117
3.4.5.	Kristallstrukturanalyse von $N[\text{B}(\text{NMe}_2)_2]_3$	122
3.5.	Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Triborylaminen	125
3.6.	Photoelektronenspektren	129
3.7.	Vergleich theoretischer Berechnungen am Grundkörper der Triborylamine	

	N(BH ₂) ₃ mit Kristallstrukturuntersuchungen an Organylthio – und Dimethylamino – substituierten Verbindungen	133
4.	<u>N – borylierte Borazine</u>	137
4.1.	Einleitung	137
4.2.	Darstellung borylierter Borazine	138
4.2.1.	Durch Stannazanspaltung mit Borhalogeniden	138
4.2.2.	Darstellung durch Umhalogenieren	142
4.2.3.	Thermolyse von Alkyl/Halogen – substituierten Triborylaminen	143
4.2.4.	Reaktion von [Me(Br)B – N = B – Me] ₃ mit MeOSiMe ₃ und Me ₂ NSiMe ₃	144
4.3.	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an borylierten Borazinen	146
4.4.	Massenspektrometrische Untersuchungen an borylierten Borazinen	149
4.5.	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	154
	EXPERIMENTELLER TEIL	156
	Allgemeines zu Arbeitstechnik und Analytik	156
	Versuche zu Kapitel 1	159
	Versuche zu Kapitel 2	169
	Versuche zu Kapitel 3	178
	Versuche zu Kapitel 4	195
	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	199
	LITERATURVERZEICHNIS	202
	Lebenslauf	

Liste der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
RT	Raumtemperatur
Nd.	Niederschlag
ÖV	Ölpumpenvakuum (ca. 0.01 Torr)
i. Vak.	im Vakuum
d	Tage
h	Stunden
min.	Minuten
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
Ber.	berechnet
Gef.	gefunden
Int.	Intensität
Me	Methyl
Et	Ethyl
Bu	Butyl
tBu	tertiär – Butyl
iPr	Isopropyl
X,Y	funktionelle Reste
R	organische Reste

Liste der nummerierten Verbindungen

$\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$	<u>1</u>
$\text{N}(\text{BCl}_2)_3$	<u>2</u>
$\text{tBu} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>7</u>
$\text{Cl}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>8a</u>
$\text{Br}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>8b</u>
$[\text{tBu} - \text{N} = \text{B} - \text{Br}]_3$	<u>9</u>
$\text{iPr}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>12c</u>
$[\text{tBu} - \text{N} = \text{B} - \text{iPr}]_2$	<u>13c</u>
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>14</u>
$\text{iPr}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3$	<u>15</u>
$[\text{Me}_3\text{Si} - \text{N} = \text{B} - \text{iPr}]_2$	<u>16</u>
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>18b</u>
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>18a</u>
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Br})\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>18c</u>
$[\text{Me}_3\text{Sn} - \text{N} = \text{B} - \text{NMe}_2]_4$	<u>19</u>
$\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>21d</u>
$\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3$	<u>21e</u>
$\text{N}(\text{SnEt}_3)_3$	<u>22</u>
$\text{HN}(\text{SnEt}_3)_2$	<u>23</u>
$(\text{Et}_2\text{B})_2\text{N} - \text{SnMe}_3$	<u>24</u>
$(\text{Bu}_2\text{B})_2\text{N} - \text{SnMe}_3$	<u>25</u>
$\text{iPr} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>26</u>
$[\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}]_2\text{N} - \text{SnMe}_3$	<u>27</u>
$\text{iPr}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)\text{B}(\text{Cl})\text{iPr}$	<u>28</u>
$[\text{Et}(\text{Cl})\text{B} - \text{N} = \text{B} - \text{Et}]_3$	<u>30a</u>
$[\text{Et}(\text{Br})\text{B} - \text{N} = \text{B} - \text{Et}]_3$	<u>30b</u>

$[\text{Me}(\text{Br})\text{B} - \text{N} = \text{B} - \text{Me}]_3$	<u>30c</u>
$(\text{Cl}_2\text{B} - \text{N} = \text{B} - \text{Cl})_3$	<u>30d</u>
$\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)\text{B}(\text{Br})\text{Me}$	<u>31</u>
$(\text{Me}_2\text{B} - \text{N} = \text{B} - \text{Me})_3$	<u>32</u>
$\text{tBu} - \text{N}(\text{BCl}_2)_2$	<u>33a</u>
$\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_2$	<u>33b</u>
$\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Et}]_2$	<u>33c</u>
$\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{iPr}]_2$	<u>33d</u>
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{iPr}]_2$	<u>33e</u>
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_2$	<u>35c</u>
$\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_2$	<u>37a</u>
$\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{NMe}_2]_2$	<u>37b</u>
$\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{NEt}_2]_2$	<u>37c</u>
$\text{Cl}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$	<u>38a</u>
$\text{Br}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{B}(\text{Br})\text{NMe}_2$	<u>38b</u>
$\text{N}(\text{BF}_2)_3$	<u>43a</u>
$\text{N}(\text{BBr}_2)_3$	<u>43b</u>
$\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ Pyridinaddukt	<u>44a</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{OMe})_2]_3$	<u>45</u>
$\text{N}(\text{BEt}_2)_3$	<u>46a</u>
$\text{N}(\text{BMe}_2)_3$	<u>46b</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_3$	<u>47a</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Et}]_3$	<u>47b</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{Et}]_3$	<u>47c</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{OMe})\text{Me}]_3$	<u>48a</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Me}]_3$	<u>48b</u>
$\text{Et}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}[\text{B}(\text{OMe})\text{Et}]_2$	<u>49a</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Et}]_3$	<u>49b</u>

$\text{N}[\text{B}(\text{SMe})\text{Et}]_3$	<u>49c</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{F})\text{Et}]_3$	<u>49d</u>
$\text{Me}_2\text{B} - \text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_2$	<u>50a</u>
$\text{iPr}_2\text{B} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{iPr}]_2$	<u>50b</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_3$	<u>51a</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{NMe}_2]_3$	<u>51b</u>
$\text{Cl}_2\text{B} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_2$	<u>52a</u>
$(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{N} - \text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$	<u>52b</u>
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_2$	<u>52c</u>
$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]_2\text{N} - \text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$	<u>52d</u>
$\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)_2]_3$	<u>52e</u>
$(\text{Br}_2\text{B} - \text{N} = \text{B} - \text{Br})_3$	<u>60a</u>
$[\text{MeO}(\text{Me})\text{B} - \text{N} = \text{B} - \text{Me}]_3$	<u>64a</u>
$[\text{Me}_2\text{N}(\text{Me})\text{B} - \text{N} = \text{B} - \text{Me}]_3$	<u>64b</u>

EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

EINLEITUNG

Die B - N Bindung in Aminoborane ist seit vielen Jahren untersucht worden: Ergebnisse von physikalischen Meßmethoden wie z.B. Schwingungsspektroskopie¹⁾²⁾, Dipolmomentsmessungen³⁾, Röntgenbeugungsexperimente⁴⁾, ¹H - ⁵⁾, ¹³C - ⁶⁾, ¹¹B - ⁷⁾⁸⁾ und ¹⁴N - NMR - Spektroskopie⁹⁾, sowie Photoelektronenspektroskopie¹⁰⁾ bekräftigen die Vorstellung, daß durch (pp) π - Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem unbesetzten p_z - Orbital des Boratoms¹¹⁾¹²⁾ eine Bindungsordnung von >1 in der B - N - Bindung vorliegt. Eine sp² - Hybridisierung sowohl am Bor als auch am Stickstoff in Kombination mit einer all - koplanaren Einstellung der Substituenten setzt man dabei voraus¹²⁾. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Bor und Stickstoff (nach Pauling¹³⁾ E.N._B = 2.01, E.N._N = 3.07) und der daraus resultierenden Polarität des σ - BN - Bindungsgerüsts prägt das chemische Verhalten der Aminoborane. Entgegengesetzt polarisiert ist die B - N - π - Bindung, so daß das BN - System eines Aminoborans letztlich als isoster und isoelektronisch mit der C = C - Doppelbindung anzusehen ist¹¹⁾¹²⁾. Beim Vergleich von Monoaminoborane (A) mit Diboryl - (B) bzw. Triborylaminen (C), sollte in letzteren eine Abnahme an π - Elektronendichte stattfinden, da mehr Boratome um das freie Elektronenpaar am Stickstoff konkurrieren, wie aus den kanonischen Formeln der Abb.1 hervorgeht. Somit sollte die Basizität am Stickstoff in Triborylaminen am geringsten sein, insbesondere bei allplanarer Einstellung der Substituenten. Strukturuntersuchungen zeigen, daß in der Reihe A - C die B - N Bindungen länger werden⁴⁾¹⁴⁾¹⁵⁾, eine Folge schwächer werdender (pp) π - Wechselwirkungen.

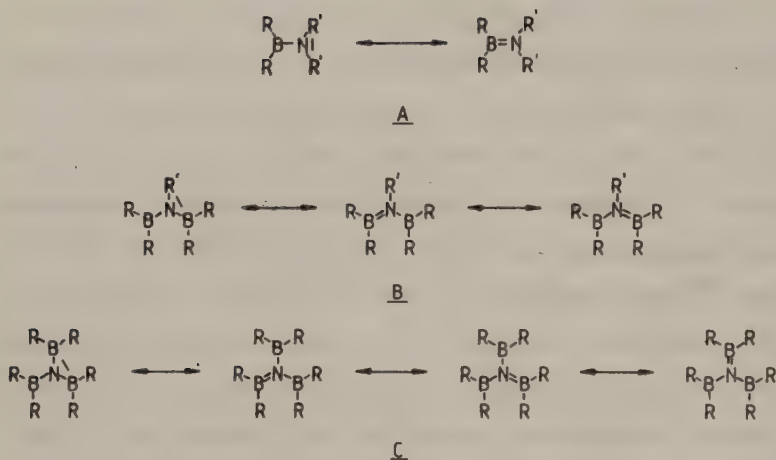
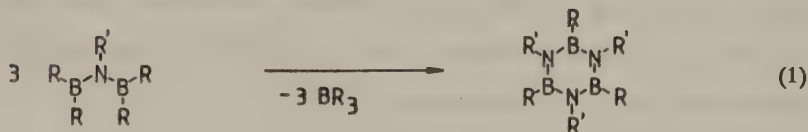
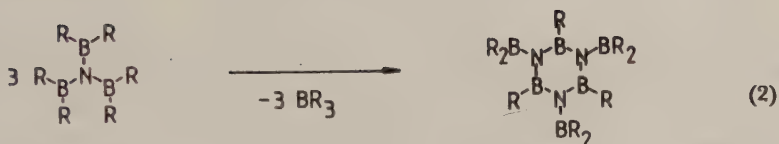


Abb. 1 (Formeln ohne Angabe von Formalladungen)

Mit der Schwächung der B-N-Bindungen einher geht eine Erhöhung der Reaktivität der Diborylamine; so gehen diese bei ca. 120°C gemäß (1) in thermodynamisch stabilere Produkte¹⁶⁾ über.

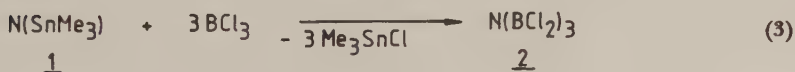


In Analogie dazu könnte man sich einen Zerfall von Triborylaminen gemäß (2) in borylierte Borazine und Trialkylborane vorstellen.



Dieses, so wurde vermutet, sollte wegen der vergleichsweise schwächeren B-N Bindungen, noch leichter als in Diborylaminen erfolgen. Wegen der höheren Wanderungstendenz der Halogenatome im Vergleich zu Organylgruppen R, wurde den perhalogenierten Triborylaminen eine noch größere Zersetzungsfreudigkeit zugeschrieben. Diese Vermutungen führten dazu, daß die Hexahalogen-Triborylamine erst sehr viel später in der Literatur beschrieben wurden¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾. Erstaunlicherweise wiesen die perhalogenierten Vertreter dieser Verbindungsklasse eine sehr hohe thermische Stabilität auf¹⁸⁾.

Versuche zur Darstellung von peralkylierten Triborylaminen durch die sonst zum Aufbau von BN-Systemen bewährte Silazanspaltung schlugen fehl²⁰⁾²¹⁾. Als Reagens für die Synthese dieser Substanzklasse bot sich schliesslich das Tris(trimethyl)stannylamin²²⁾ an. So wurde kurze Zeit nach Darstellung der peralkylierten Triborylamine auch das Tris(dichlorboryl)amin gemäß (3) synthetisiert²³⁾.



Dieser erste Vertreter der perhalogenierten Triborylaminen ist erstaunlicherweise bis 170°C thermisch belastbar, im Gegensatz zu der von Lappert et.al.¹⁷⁾ geäußerten Meinung, daß halogenierte Triborylamine prinzipiell instabil seien und deshalb in die thermodynamisch stabilen Produkte BX₃ und polymeres (BN)_n zerfallen sollten.

AUFGABENSTELLUNG

Durch schrittweise Stannazanspaltung von $N(SnMe_3)_3$ mit Dialkylborhalogeniden erhält man die Verbindungsreihe $(Me_3Sn)_2N-BR_2$, $Me_3Sn-N(BR_2)_2$, und $N(BR_2)_3$ ¹⁸⁾. Interessanter hingegen sollten die Stannylaminoborane D und E sowie das Triborylamin F sein (vgl. Abb. 2), da die funktionelle Gruppe X am Bor im Falle von D und E eine Me_3SnX -Abspaltung begünstigen könnte. Es galt daher zu überprüfen, ob D und E auf diese Weise zu Bor-Stickstoff-haltigen Heterocyclen G und H führen, welche auf anderem Wege bisher nicht zugänglich waren.

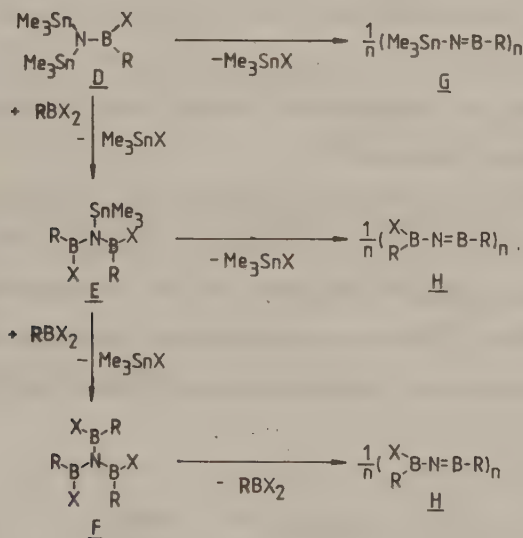


Abb. 2: Reaktionsabfolge zum Aufbau von BN - Bindungen

Dabei richtete sich das Hauptaugenmerk nicht nur auf die bei RT in Substanz stabilen Zwischenstufen D und E, sondern auf solche, die unter RT bereits zerfallen, wobei sich zur Identifizierung letzterer die Tieftemperatur - NMR - Spektroskopie als Sonde anbot. Die Zersetzungsprodukte G und H sind dabei von großem Interesse, da sie als BN - Oligomere Zwischenstufen auf dem Weg zu polymerem Bornitrid darstellen. Die Stabilität von Stannylaminoboranen und stannylierten Diborylaminen sollte durch sterische sowie elektronische Faktoren steuerbar sein. Z.B. sollten Gruppen mit verschiedenem sterischem Anspruch, sowie geeignete funktionelle Reste an den reaktiven Zentren (B - und N - Atome) eingeführt werden. Ferner galt, es Synthesen von Triborylaminen, die am Bor asymmetrisch und funktionell substituiert sind, zu entwickeln und die Produkte auf ihre Stabilität hin zu überprüfen. In diesem Zusammenhang sollte auch der Frage nachgegangen werden, inwieweit an diesen Systemen ein sukzessiver Substituentenaustausch möglich ist, und sich daraus eine Verbesserung der Synthesen von perhalogenierten Triborylamine entwickeln läßt.



BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

STANNYLAMINOBORANE

1.1. FUNKTIONELL SUBSTITUIERTE STANNYLAMINOBORANE

1.1.1. Einleitung

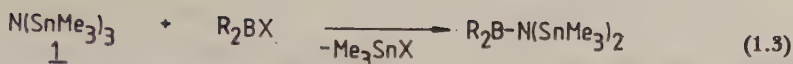
Die Silazanspaltung, die Zugang zu einer großen Palette von Element - Stickstoff - Verbindungen bietet, ist ein seit vielen Jahren ausführlich untersuchtes Reaktionsprinzip²⁴⁾. Burg und Kuljian²⁵⁾ stellten unter Verwendung dieser Methode die ersten Vertreter der Silylaminoborane²⁶⁾ gemäß Gl.(1.1) her.



Vorschläge für den Mechanismus, der je nach Reaktionspartner variiert, wurden gemacht²⁷⁾. Gleichung (1.2) beschreibt eine oftmals²⁸⁾ eingesetzte Variante zur Darstellung von Silylaminoboranen.

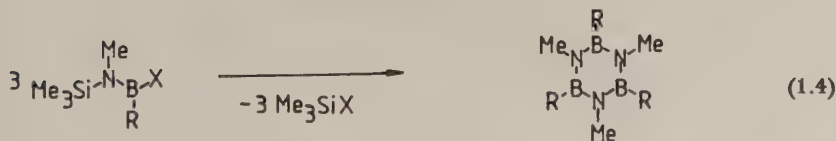


Umsetzungen von N - Lithio - stannylaminen mit Borhalogeniden führten jedoch nicht zu den gewünschten Verbindungen²⁹⁾, da die Sn - N - Bindung bereits bei der Metallierung gespalten wird³⁰⁾. Jedoch ermöglicht die Stannazanspaltung von Di - und Tristannylaminen mit Borhalogeniden schliesslich gemäß (1.3) die Synthese von Stannylaminoboranen¹⁸⁾²⁹⁾³¹⁾.



Die hohe Polarität der Sn-N-Bindung³²⁾ und der im Vergleich mit der Si-N-Bindung um ca. 0.5 Å längere Sn-N-Bindungsabstand³³⁾, sowie die geringe Dissoziationsenergie (Si-N : 79 kcal/mol³⁴⁾ > Ge-N : 63 kcal/mol³⁵⁾ > Sn-N : 40 kcal/mol³⁵⁾) deuten auf eine Zunahme der Basizität des Stickstoffs in Richtung der Stannylamine hin. Dementsprechend klärt sich auch die hohe Reaktionsfreudigkeit der Sn-N-Bindung.

Die erste Sn-N-Bindungen enthaltende Spezies, das Tetrakis(dimethylamino)stannan, wurde 1961 von Thomas dargestellt³⁶⁾. Eine Reihe von Stannylaminen beschrieb kurz darauf die Arbeitsgruppe um Lappert²²⁾. Sie stellten die ersten Di- und Tristannylamine her und untersuchten unter anderem auch erstmals die Stannazanspaltung mit Elementhalogeniden³⁷⁾. Bis 1976 blieb das synthetische Potential der Aminostannane in Bezug auf eine B-N-Bindungsverknüpfung weitgehend verborgen³¹⁾. So sind bis dato nur wenige Vertreter der Stannylaminoborane¹⁸⁾²⁹⁾³¹⁾³⁸⁾ insbesondere solche, die Bor-Funktionalität aufweisen³⁸⁾, beschrieben worden. Untersuchungen zeigten, daß sich funktionell substituierte Silylaminoborane mit geringem sterischen Anspruch am Stickstoff und hoher Funktionalität am Bor zum Teil bereits bei RT unter Me₃SiX-Abspaltung gemäß (1.4) in Borazine zersetzen³⁹⁾.



Die Zersetzungsschwelle für Silylaminoborane mit sperrigeren Substituenten am Stickstoff, liegt wesentlich höher und ermöglicht eine Isolierung der entsprechenden Silylaminoborane ⁴⁰⁾⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾. Diese Methode konnten Paetzold et. al.⁴⁴⁾ durch die von ihm entwickelte Gasphasenpyrolyse erfolgreich zur Darstellung von Iminoboranen, Diazadiboretidinen und Borazinen einsetzen. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die thermischen Stabilitäten von funktionell substituierten Silylaminoboranen mit sterisch anspruchsvollen Resten am Stickstoff und deren Zersetzungsprodukte.

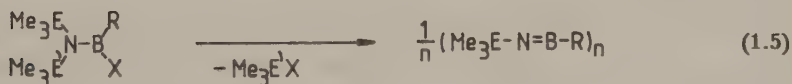


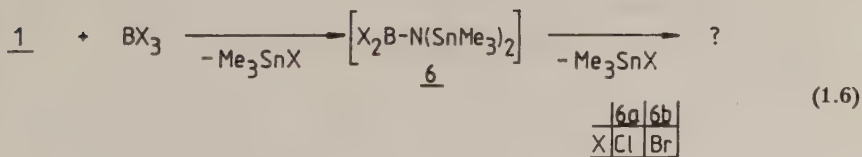
Tabelle 1: Bedingungen für die thermische Zersetzung gemäß (1.5)
von Silylaminoboranen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten

E	E'	R	X	n	Bedingung	Lit.
Si	Si	Cl	Cl	3	140°C	41)
C	Si	Cl	Cl	4	150°C	42)
Si	Si	Me ₂ N	Cl	3	600°C/10 ⁻³	44)
Si	Si	Me	Cl	3	"	44)
Si	Si	C ₆ F ₅	Cl	2	"	44)
C	Si	C ₆ F ₅	Cl	1	"	44)
Si	Si	F	F	3	200°C	43)
Si	Si	Me	Br	-	-	45)
C	Si	F	F	-	-	46)

Im Gegensatz zum Zerfall der Silylaminoborane sollten sich Stannylaminoborane unter R_3SnX -Abspaltung bei wesentlich milderen Bedingungen zersetzen. Dabei könnten andere Produkte als bei den entsprechenden silylierten Verbindungen entstehen.

1.1.2. Reaktion von Stannylaminen mit BX_3 ($X = Cl, Br$)

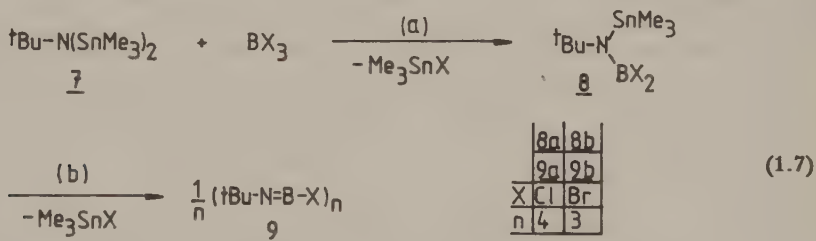
Setzt man gemäß Gl (1.6) BX_3 ($X = Cl, Br$) mit $N(SnMe_3)_3$, 1, im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man unter Stannazanspaltung, nicht genau charakterisierbare, vermutlich polymere Produkte (die farblosen, glasartigen Produkte reagieren heftig mit $MeOH$, lösen sich nur schlecht in siedendem Toluol, und schmelzen bei Temperaturen $>400^\circ C$).



Weder die Stannylaminoborane des Typs 6 noch die denkbaren cyclischen Folge-

produkte können isoliert oder bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.

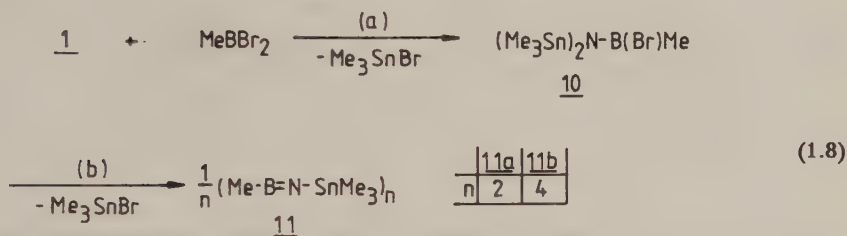
Setzt man anstelle von 1 das Bis(trimethylstannyl)tert.-butylamin, 7, ein, so beobachtet man die in Gl (1.7a) beschriebene Reaktion, die zu tert.-Butyl-dihalogenboryl-trimethylstannylaminen 8 führt.



Das Stannylaminodihalogenboran 8a läßt sich unzersetzt bei 70°C/i. Vak. destillieren und 8b kann zumindest in Lsg bei RT NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. 8a zerfällt erstaunlicherweise erst oberhalb von 150°C unter Me₃SnCl-Eliminierung nach (1.7b) in das schon längere Zeit bekannte Tetrazatetraborocin 9a⁴⁷⁾, und 8b geht bei RT in Lsg. in 6h in das bisher nicht bekannte Borazin 9b über. Der Ersatz einer Me₃Sn-Gruppe in 6 durch eine tBu-Gruppe führt zu einer erheblichen Stabilitätszunahme. Die gegenüber der Sn-N-Bindung kürzere C-N-Bindung³³⁾ bewirkt somit eine kinetische Stabilisierung durch sterische Abschirmung des Stickstoffs. Der Stabilitätsunterschied zwischen 8a und 8b läßt sich durch die erhöhte Wanderungstendenz der Br-Atome im Vergleich zu Chloratomen erklären. Ob der Zerfallsprozeß nach (1.7b) inter- oder intramolekular abläuft, ist nicht eindeutig geklärt. Indizien, auf die nachfolgend hingewiesen wird, begünstigen einen intermolekularen Mechanismus⁵¹⁾.

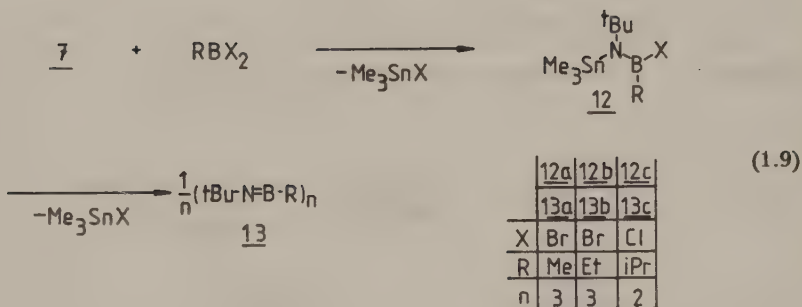
1.1.3. Reaktion von Alkylbordi-halogeniden mit Stannylaminen

Die Umsetzung von MeBBr_2 mit 1 nach (1.8) liefert das stannylierte Diaza-diboretidin 11a und das stannylierte Tetrazatetraborocin, 11b ⁴⁸).



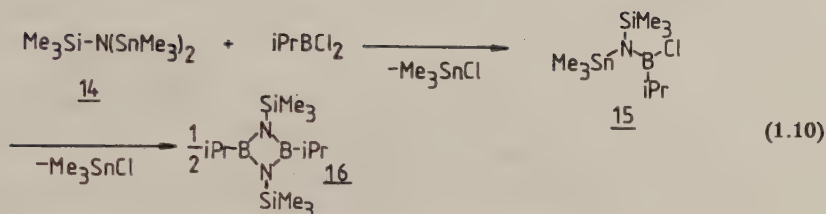
Die Herabsetzung der Funktionalität am Bor im Aminoboran 10 im Vergleich mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N-BX}_2$, 6, verhindert eine unkontrollierte Zersetzung und führt zu den definierten Ringverbindungen 11a und 11b. Durch Tieftemperatur-¹¹B-NMR-spektroskopische Messungen, kann die Zwischenstufe 10 identifiziert werden. Sie zersetzt sich innerhalb von ca. 2 min. während des Erwärmens auf RT in Lösung im Sinne von (1.8b).

Ersetzt man eine weitere funktionelle Gruppe, nämlich die Me_3Sn -Gruppe am N-Atom in 10, gegen eine tBu-Gruppe, so erhält man die Stannylaminoborane 12, die sich im Vergleich mit 10 in Analogie zu den in Abs. 1.1.2. beschriebenen Verbindungen, durch eine zusätzliche Stabilisierung auszeichnen.



So sind 12a und 12b in Lösung bei RT ca. 30 min. haltbar. Danach beginnt der Zerfall in die Borazine 13a und 13b. Diese Borazine ließen sich bisher durch Gasphasenpyrolyse der entsprechenden Silylverbindungen erzeugen ⁴⁹⁾⁵⁰⁾. Das Aminoboran 12c ist bei 70°C/i. Vak. unzersetzt destillierbar, zersetzt sich jedoch in Substanz langsam bei RT in das Diazadiboretidin 13c ⁵¹⁾. Die iPr-Gruppe als Substituent am Bor in Kombination mit der tBu-Gruppe am Stickstoff verleihen dem Aminoboran 12c eine hohe kinetische Stabilität und führen nicht wie im Falle von 12a und 12b zu den Borazinen, sondern zu dem entsprechenden viergliedrigen Diazadiboretidin.

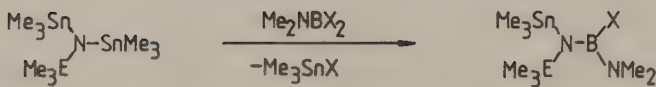
Wird die sterische Abschirmung am Stickstoff verringert, z.B. durch Einführung einer Me₃Si-Gruppe statt der tert.-Butyl-Gruppe, so findet man bei der Umsetzung von 14 mit iPrBCl₂ (1.10), daß das primär gebildete stannylierte Aminoboran 15 zwar einige Zeit in Lösung stabil ist, sich jedoch in Substanz nach 6h bei RT zu dem neuen N-silylierten Diazadiboretidin 16 zersetzt. Auf diesem Wege sind Vierringheterocyclen mit verschiedenartigen Resten am N-Atom zugänglich, was bisher über die Dimerisierung von Iminoboranen ⁵⁰⁾ nicht gelungen ist.



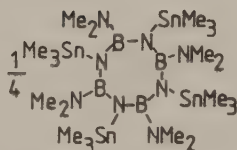
Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß nicht der Wirkungsradius der EMe_3 -Gruppen ($\text{SnMe}_3 > \text{SiMe}_3 > \text{tBu}$), sondern der Abstand $\text{N}-\text{E}$ vom reaktiven Zentrum, d.h. die $\text{E}-\text{N}$ -Bindungslängen, entscheidend die Stabilisierung dieser Verbindungsklasse beeinflussen. Wie in den nachfolgenden Kapiteln gezeigt wird, spielt der iPr -Rest am Bor offensichtlich eine entscheidende Rolle zur Stabilisierung instabiler Zwischenstufen.

1.1.4. Reaktionen von halogenierten Aminoboranen mit Stannylaminen

Die Zersetzungstendenz von funktionell substituierten Stannylaminoboranen wie 6, 8 oder 12 wird nicht zuletzt auf die hohe Lewis-Acidität am Bor zurückgeführt. Erniedrigt man das Elektronendefizit des Bors durch π -Elektronendonatoren wie NMe_2 - oder OMe -Gruppen, sollte dies zu einer elektronisch induzierten Stabilisierung von Stannylaminoboranen führen. Gleichung (1.11) beschreibt die Reaktion von Aminobordihalogeniden mit Stannylaminen.



18c



19

	<u>18a</u>	<u>18b</u>	<u>18c</u>
X	Cl	Cl	Br
E	C	Sn	Sn

(1.11)

Die erste Stannazanspaltung erfolgt, trotz erniedrigter Lewis-Acidität von Me_2NBX_2 am Bor im Vergleich mit BX_3 , unter unerwartet milden Bedingungen (-20°C) und führt zu den Bis(amino)boranen 18a – 18c. Diese lassen sich mit Ausnahme von 18c unzersetzt destillieren und zerfallen oberhalb 150°C unter Me_3SnCl -Abspaltung in nicht identifizierte Produkte. 18c dagegen zeigt die, für Bor-Brom-Bindungen enthaltenden Stannylaminoborane, typische niedrige Zersetzungsschwelle. In Lösung zerfällt es bereits bei RT unter Me_3SnBr -Abspaltung in das Tetrazatetraborocin 19.

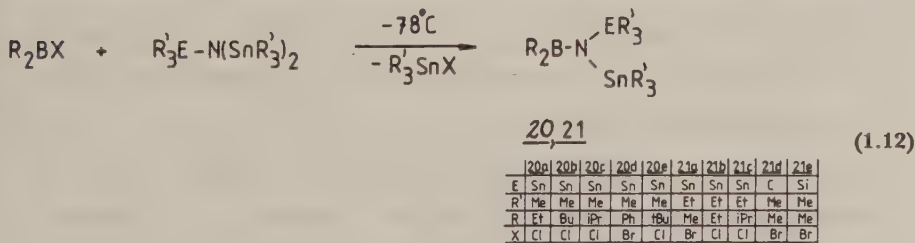
1.2. DIALKYLBOERYLDISTANNYLAMINE

1.2.1 Einleitung

Da bisher nur wenige Vertreter der Dialkylboryldistannylamine beschrieben wurden¹⁸⁾²⁹⁾, schien es zweckmäßig, Vertreter dieser Substanzklasse darzustellen, um mit den bekannten Verbindungen zu vergleichen. Dabei stellte sich die Frage, ob die Reaktionsgeschwindigkeit der gemäß (1.12) verlaufenden Reaktion eine Abhängigkeit von den Substituenten an Bor- und Zinn-Atomen zeigt. Ferner galt es, durch Korrelation ihrer ^{11}B -, ^{14}N - und ^{119}Sn -NMR-Daten vertiefte Einblicke in das Sn-N-B-Bindungssystem zu erhalten.

1.2.2. Darstellung und Eigenschaften

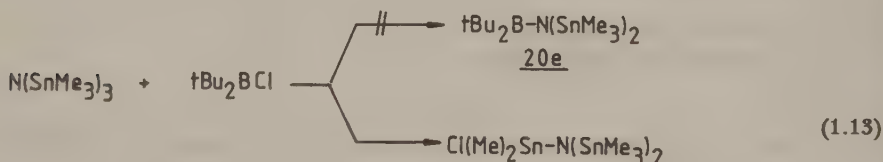
Setzt man die Dialkylborhalogenide R_2BX mit Tris(trimethylstannyl)amin, 1 sowie 22 im Verhältnis 1:1 bei -78°C in ca. zehnfacher Verdünnung um, so beobachtet man bei ^1H -NMR-spektroskopischer Reaktionsverfolgung* für alle



*)Die Me_3SnHal -Protonen sind deutlich getrennt von den $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}$ -Protonen bei tieferem Feld zu beobachten. Als zusätzliche Meßsonde dienen die sogenannten Zinn-Satelliten, die aus der $^1\text{H}^{119}\text{Sn}$ - bzw. $^1\text{H}^{117}\text{Sn}$ -Kopplung resultieren.

untersuchten Variationen von R an den Boratomen und R' an den Zinnatomen (außer R = tBu), eine quantitative Stannazanspaltung.

Die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung ergeben jedoch keinen Hinweis darauf, daß bei -78°C zunächst ein 1:1-Addukt gebildet wird. Im Gegensatz dazu entsteht aus $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Me}_2\text{BBr}^{45)}$ ein Addukt $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}\cdot\text{BMe}_2\text{Br}$, welches erst oberhalb RT unter Silazanspaltung zerfällt. Folglich zersetzen sich Addukte von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}\cdot\text{BMe}_2\text{Br}$ schneller als sie gebildet werden. Eine Ausnahme bildet die Reaktion mit tBu_2BCl (in Zusammenarbeit mit H. Prigge⁵²⁾ durchgeführt), das von 1 methyliert wird. Obwohl die Sn-C-Bindungsenergie⁵³⁾ um ca. 20 kcal größer ist als die Sn-N-Bindungsenergie³⁵⁾, unterbleibt in diesem Fall somit die Stannazanspaltung.



Grund dafür ist, daß der Angriff von tBu_2BCl am Stickstoff von 1 durch den hohen sterischen Anspruch der tert.-Butyl-Gruppe so gehemmt wird, daß nur mehr eine Interaktion an der Peripherie von 1 erfolgt. Die beobachtete Sn-C-Bindungsspaltung erfordert allerdings 40°C .

Sämtliche isolierten Verbindungen sind klare zähe Flüssigkeiten mit dem für Zinnalkyle typischen stechenden Geruch, die sich destillativ gut von Nebenprodukten trennen und in Ausbeuten $>90\%$ erhalten lassen. Als Sonde für den Reaktionsverlauf gemäß (1.12) bietet sich die ^1H -NMR-Spektroskopie an.

1.3. ^{11}B - und ^{14}N - NMR - spektroskopische Untersuchungen

Die ^{11}B - und ^{14}N - Kernresonanzdaten der untersuchten Verbindungen sind in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt. Sämtliche $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ - Daten belegen Dreifachkoordination sowohl an Bor als auch an den N - Atomen. Ein Vergleich mit den ^{11}B - chemischen Verschiebungen anderer Alkyl(amino)halogenborane zeigt für die Verbindungen 12a - c, und 15 (Tabelle 2) einen für Stannylaminoborane charakteristischen Abschirmungsverlust. Zur Erklärung kann a) eine durch sterische Faktoren erzwungene, weniger effiziente $\text{BN}(\text{pp})\pi$ - Wechselwirkung⁵²⁾⁵⁴⁾, und b) der β - Effekt der Me_3Sn - Gruppe herangezogen werden⁵⁵⁾. In der N - silylierten Verbindung 15 wirkt sich zusätzlich noch die Konkurrenz der $\text{SiN} - (\text{dp})\pi$ - Wechselwirkung auf die Abschirmung aus, die eine Erniedrigung der π - Elektronendichte und eine daraus resultierende Entschirmung am Bor zur Folge hat⁵⁶⁾. $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ der R_2N - substituierten Vertreter 18a - c weisen dagegen im Vergleich mit den δ - Werten der Bisaminoborane $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ kaum Unterschiede auf; die π - Elektronendichte am Bor - Atom wird in der Hauptsache durch die $(\text{pp})\pi$ - Wechselwirkung der Me_2N - Gruppen mit dem Bor - Atom gedeckt. Die Stannyl - Substitution an einem der Stickstoffe fällt dabei offenbar kaum ins Gewicht. $\delta^{11}\text{B}$ von 8a bei 30.1 ppm entspricht fast dem $\delta^{11}\text{B}$ - Wert von Cl_2BNMe_2 . Der Stickstoffkern in dieser Verbindung liegt jedoch mit einem Wert von - 236 ppm außerhalb des für einfache Aminoborane erwarteten Bereichs (Cl_2BNMe_2 : - 297 ppm). Zu dem β - Effekt der Methylgruppen des $t\text{Bu}$ - Restes, der im Mittel ein $\Delta^{14}\text{N}$ von ca. 40 ppm bewirkt⁵⁷⁾, kommt somit ein Einfluß der Me_3Sn - Gruppe hinzu.

Vergleicht man die ^{11}B - Resonanzen der in Tabelle 3 und 4 aufgeführten Verbindungen untereinander, so ergeben sich geringe, aber merkliche Änderungen der $\delta^{11}\text{B}$ - Werte, beispielsweise in der Reihe 20a - 20d oder 21a bis 21c. Mit zunehmender sterischer Abschirmung des Bors wandert $\delta^{11}\text{B}$ um ca. 1 ppm pro zusätzlichem Alkylkettenglied zu tieferem Feld.

Tab.2: ^{11}B -, ^{14}N -, und ^{119}Sn - NMR - Daten funktionell substituierter Stannylaminoborane und einiger Vergleichsverbindungen

Verbindung	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\delta^{119}\text{Sn}$ (ppm)
$\text{Me}(\text{Br})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3^{**}$	<u>12a</u>	44.3 (180)	-	-
$\text{Et}(\text{Br})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3^{**}$	<u>12b</u>	44.7 (155)	-	-
$\text{iPr}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>12c</u>	43.9 (175)	-	37.8 (35)
$\text{iPr}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3^{**}$	<u>15</u>	45.7 (195)	-	-
$\text{Cl}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>8a</u>	30.1 (150)	-236 (400)	66.0 (45)
$\text{Br}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3^{**}$	<u>8b</u>	22.2 (180)	-	65.3 (63)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>18a</u>	30.4 (170)	-335 (700)	59.8 (35*)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>18b</u>	30.2 (150)	-306 (650)	41.9 (50)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Br})\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2^{**}$	<u>18c</u>	28.3 (230)	-	61.2 (55)
$\text{Me}(\text{Br})\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2^{**}$	<u>10</u>	41.3 (270)	-	-
$\text{Me}(\text{Br})\text{B} - \text{N}(\text{SiMe}_3)_2^{45)}$		49.0	-	-
$\text{tBu}(\text{Cl})\text{B} - \text{NMe}_2^{8)}$		40.5	-290	-
$\text{Me}(\text{Br})\text{B} - \text{NMe}_2^{8)}$		37.8	-280	-
$\text{Et}(\text{Cl})\text{B} - \text{NMe}_2^{8)}$		39.3	-298	-
$\text{Me}_2\text{N}(\text{BCl}_2)^{8)}$		30.8	-297	-
$\text{Me}_2\text{N}(\text{BBr}_2)^{8)}$		25.7	-259	-
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}^{8)}$		27.9	-337	-
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}^{8)}$		27.6	-280	-

* $2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ 53 Hz

Als LM diente in allen Fällen C_6D_6 außer ** = CH_2Cl_2

Eine geschwächte $\text{BN}(\text{pp})\pi$ - Wechselwirkung aufgrund der Verdrillung der R_2B - Gruppe gegen die BNSn_2 - Ebene könnte dafür eine Erklärung sein. Die ^{14}N - Resonanz wandert in der obengenannten Reihenfolge zu hohem Feld, und zwar um jeweils 7 ppm. Die $\text{Sn} - \text{Et}$ - Verbindungen 21a - 21c zeigen aufgrund des γ - Effektes der Ethylgruppen eine bessere Abschirmung ($\Delta^{14}\text{N}$ 20 ppm) als die der $\text{Sn} - \text{Me}$ - Verbindungen 20a - 20c.

1.4. ^{119}Sn - NMR - Spektren

Der ^{119}Sn - Kern mit einem Kernspin von $I = 1/2$ ist dem NMR - Experiment gut zugänglich⁶⁰⁾ und bietet sich naturgemäß als Sonde für Messungen an Stannylaminoboranen an. Durch die im Vergleich mit dem Stickstoff - Atom wesentlich größeren d - und p - Orbitale des Zinns kommen für die Beeinflussung von $\delta^{119}\text{Sn}$ hauptsächlich σ - Effekte, die durch den Fermi - Kontaktterm bestimmt werden, in Frage. Eine Änderung der Bindungspolarität im $\text{Sn} - \text{N} - \text{B}$ - Gerüst durch σ - schiebende oder ziehende Substituenten sollte sich somit stark auf die ^{119}Sn - chemische Verschiebung auswirken. Die in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgenommenen ^{119}Sn - Daten der Stannylaminoborane zeigen einen Resonanzbereich von 10 bis 70 ppm, der vierfach koordiniertem Zinn entspricht. Mit dem, durch Hybridisierungsänderungen am N - Atom, zunehmenden s - Anteil in der $\text{Sn} - \text{N}$ - Bindung $(\text{N}(\text{SnMe}_3)_3 < \text{Me}_3\text{Si} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2 < \text{tBu} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2 < \text{R}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2)$ wird $\delta^{119}\text{Sn}$ zu hohem Feld verschoben. Die Stickstoffresonanz wandert entsprechend zu tiefem Feld, denn in eben dieser Reihe erfährt der Stickstoff eine graduelle Änderung von sp^3 zu sp^2 . Die tBu - Gruppe führt dabei, aufgrund des erwähnten β - Effektes, zu einer größeren Tieffeldverschiebung von $\delta^{14}\text{N}$ in 7 als erwartet. Ebenso verzeichnet die Verbindung $\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ eine relative Entschirmung von $\delta^{119}\text{Sn}$, eine Tatsache, die bisher ungeklärt ist. Die Einführung einer weiteren Borylgruppe (20a, 20b und 20c zu 24, 25 und 28),

Tabelle 3: ^{11}B -, ^{14}N -, und ^{119}Sn -NMR - Daten von Distannyaminoboranen

Verb.	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ ($h_{1/2}$) (ppm) (Hz)	$\delta^{14}\text{N}$ ($h_{1/2}$) (ppm) (Hz)	$\delta^{119}\text{Sn}$ (ppm) (Hz)	$2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ (Hz)
Me - N(SnMe ₃) ₂	58)62)	-	- 358.2	81.6	70.0
iPr - N(SnMe ₃) ₂	26	-	- 343	53.9	79.3
tBu - N(SnMe ₃) ₂	758)62)	-	- 316.2	40.7	76.6
Me ₃ Si - N(SnMe ₃) ₂	1458)62)	-	- 370.6	66.0	122.4
N(SnMe ₃) ₃	159)62)	-	- 392.2	86.3	195.9
N(SnEt ₃) ₃	22	-	- 421.2	79.4	231.6
H - N(SnEt ₃) ₂	23	-	- 411.4	64.0	56.1
Me ₂ B - N(SnMe ₃) ₂	18)55)	53.4 (240)	- 272 (340)	47.5	35
Et ₂ B - N(SnMe ₃) ₂	20a	54.7 (230)	- 279 (340)	44.5 (25)	42
Bu ₂ B - N(SnMe ₃) ₂	20b	55.0 (320)	- 283 (370)	43.9 (30)	43
iPr ₂ B - N(SnMe ₃) ₂	20c	54.9 (430)	- 285 (400)	41.4 (25)	42
Ph ₂ B - N(SnMe ₃) ₂	20d	50.3 (580)	- 281 (550)	60.9 (55)	**
Me ₂ B - N(SnEt ₃) ₂	21a	53.2 (230)	- 290 (300)	39.0 (25)	23
Et ₂ B - N(SnEt ₃) ₂	21b	54.7 (400)	- 296 (420)	35.9 (30)	**
iPr ₂ B - N(SnEt ₃) ₂	21c	55.0 (440)	- 299 (500)	33.7 (20)	23
Me ₂ N(Cl)B - N(SnMe ₃) ₂	18a	30.4 (180)	- 335 (700)	59.8 (35)	53

* $\delta^{29}\text{Si}$ 5.6 ppm; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{119}\text{Sn})$ 8.3 Hz

** konnte nicht beobachtet werden

bewirkt einen unerwartet großen Hochfeldshift von $\Delta^{119}\text{Sn}$ 28 ppm. Die Zinnatome besitzen in den stannylierten Diborylaminen die höchste bisher beobachtete Abschirmung für am Zinn vierfach koordinierte Sn-N-Verbindungen.

Erhöht man den Raumanpruch der am Bor-Atom gebundenen Alkylsubstituenten, so ergibt sich mit steigender Entschirmung des Bor-Kerns und zunehmender Abschirmung des N-Kerns erwartungsgemäß eine Hochfeldverschiebung des $\delta^{119}\text{Sn}$ Signals für 20a–20c und 21a–21c (Tabelle 3). Aus Abb. 3 geht hervor, daß zwischen $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ eine lineare Beziehung in diesen Reihenfolgen besteht.

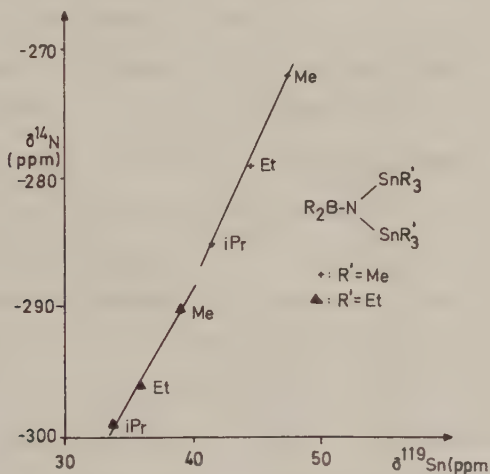


Abb. 3: Abhängigkeit der Stickstoffresonanz von $\delta^{119}\text{Sn}$ in Di-stannylaminoboranen.

Der Befund, daß die Stickstoffresonanzen der Sn-Et-Verbindungen bei höherem Feld ($\Delta^{14}\text{N}$ 20 ppm) als die der Sn-Me-Verbindungen liegen, wird auf den +I-Effekt der γ -ständigen Me-Gruppe zurückgeführt.

Grundsätzlich anders zu obigen Verbindungen verhalten sich 18a und 27. Durch Einführung von einer bzw. zwei $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}$ -Gruppen am N-Atom erfährt der ^{119}Sn -Kern eine erhebliche Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zu

Tab.4: ^{11}B -, ^{14}N - und ^{119}Sn -NMR Daten von Monostannylaminoboranen

Verbindung	Nr.	$\delta^{11}\text{B}(\text{ppm})$ (1/2h Hz)	$\delta^{14}\text{N}(\text{ppm})$ (1/2h Hz)	$\delta^{119}\text{Sn}(\text{ppm})$ (1/2h Hz)
$\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>21d</u>	48.8 (250)	- 238 (320)	20.6 (40)
$\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3^*$	<u>21e</u>	54.6 (180)	- 274 (310)	41.4 (35)
$(\text{Et}_2\text{B})_2\text{N} - \text{SnMe}_3$	<u>24</u>	59.8 (266)	- 233 (190)	13.1 (28)
$(\text{Bu}_2\text{B})_2\text{N} - \text{SnMe}_3$	<u>25</u>	60.2 (350)	- 227 (380)	14.5 (30)
$\text{Cl}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>8a</u>	30.1 (150)	- 236 (400)	66.0 (45)
$\text{Br}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>8b</u>	22.2 (180)	-	65.3 (65)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>18b</u>	30.2 (150)	- 306 (650)	41.9 (50)
$\text{iPr}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>12c</u>	43.9 (175)	-	37.8 (35)
$\text{iPr}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3$	<u>15</u>	45.7 (195)	-	-
$[\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}]_2\text{N} - \text{SnMe}_3^{**}$	<u>27</u>	28.9 (160)	- 279 (350)A	62.5 (23)
-	-	-	- 330 (B)	-
$\text{iPr}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)\text{B}(\text{Cl})\text{iPr}^{**}$	<u>28</u>	55.1 (260)A	- 208 (150)	19.4 (15)
-	-	46.1 (170)B	-	-

Als LM diente in allen Fällen C_6D_6

* $\delta^{29}\text{Si}$ 3.0 ppm ($^2\text{J}[^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si}]$ 31.8 Hz)

** Darstellung und Eigenschaften werden gesondert in Kapitel 2 diskutiert

entsprechenden Alkylborylsubstituierten Vertretern. Ebenfalls auffällig ist der geringe Unterschied $\Delta^{119}\text{Sn}$ von 2.5 ppm zwischen diesen beiden Vertretern. Die tBu-substituierte Verbindung 18b zeigt einen besser abgeschirmten Zinn-Kern bezüglich 18a und 27, eine Folge des +I-Effektes der tBu-Gruppe. Offensichtlich dominieren in diesen Verbindungen die Effekte der borylständigen Substituenten, Cl und Me_2N , die eine vergleichsweise hohe Elektronegativität besitzen. Sie sind in der Lage σ -Elektronendichte aus der Sn-N Bindung abzuziehen und beeinflussen damit $\delta^{119}\text{Sn}$. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von 18a, 18b und 27 zeigen im Gegensatz hierzu keine Substituentenabhängigkeit, da die Abschirmung des Bors durch die NMe_2 -Gruppen bestimmt wird.

Ein weiterer systematischer Einfluß der Bor-ständigen Substituenten auf die Zinnresonanz ist beim Vergleich der Kernresonanzdaten der tBu-substituierten Verbindungen 21d, 8a, 8b, 18b, und 12c (Tab. 4) zu erkennen. Der Ersatz der Me-Gruppen in 21d durch Halogenatome (8a und 8b) bewirkt eine drastische Entschirmung mit $\Delta^{119}\text{Sn}$ 43 ppm. Der -I-Effekt der Bor-ständigen Halogensubstituenten und die daraus resultierende Zunahme der Gruppenelektronegativität der Cl_2B -Gruppe kann für den hohen Abschirmungsverlust verantwortlich gemacht werden. Nicht so ausgeprägt fällt dagegen der Einfluß der $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}$ -Gruppierung in 18b aus. Hier beträgt der Abschirmungsverlust $\Delta^{119}\text{Sn}$ lediglich 21 ppm bezogen auf 21d, eine Folge der geringeren Gruppenelektronegativität der $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}$ Gruppierung. 12c zeigt ein Signal bei $\delta^{119}\text{Sn}$ 37.8 ppm; dies entspricht dem Mittelwert der Vergleichsverbindungen 21d und 8a.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß $\delta^{119}\text{Sn}$ nicht nur von der Hybridisierung am N-Atom und dem s-Anteil in der Sn-N-Bindung, sondern insbesondere auch von induktiven Effekten der Bor-ständigen Substituenten in Stannylaminoboranen abhängig ist.

1.5. $^2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ in Distannazanen

Die geminale Zinn - Zinn - Kopplungskonstante, die gut aufgelösten ^{119}Sn - NMR - Spektren entnommen werden kann, zeigt für Distannylamine Werte von 0 - 240 Hz⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾. Der absolute Betrag dieser Konstante hängt in erster Linie vom Sn - N - Sn - Winkel, d.h. der Hybridisierung am Stickstoff in der Sn - N - Bindung ab. $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ 1 und $\text{N}(\text{SnEt}_3)_3$ 22 zeigen die größten Werte für $^2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ (vgl. Tabelle 3), denn es wird pyramidale Konfiguration am N - Atom postuliert⁽⁶³⁾. Die Einführung einer Borylgruppe in diesen Systemen führt zu einer wesentlichen Abnahme von $^2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ aufgrund der Einebnung des Stickstoffs zu einer trigonal - planaren Anordnung der Substituenten und einer damit verbundenen Sn - N - Sn - Winkelaufweitung. Die Verkleinerung der geminalen Zinn - Zinn - Kopplungskonstante beim Übergang von 20c nach 21c scheint ein typischer "Ethylgruppeneffekt" zu sein, denn Untersuchungen an Systemen, in denen die Symmetrie ebenfalls festgelegt ist $[(\text{Me}_2\text{SnS})_3]$ und $(\text{Et}_2\text{SnS})_3$ ⁽⁶⁴⁾ zeigen, daß in der selben Richtung, d.h. von Me zu Et $^2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ kleiner wird. Sterische Effekte, die eine Sn - N - Sn - Bindungswinkelaufweitung hervorrufen könnten, sind bei der Betrachtung dieser Systeme nicht auszuschliessen. Die Vorzeichen von $^2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Stannylaminoborane sind aufgrund der vergleichsweise kleinen absoluten Beträge nicht eindeutig bestimmbar. Beim Vergleich von 1 mit 22 nimmt $^2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ im Falle einer Substitution von Et gegen Me zu. Hier kann es sich offensichtlich nicht um einen typischen Et - Gruppen - Effekt handeln, sondern um geometrische Änderungen am Sn_3N - System. Eine Sn - N - Sn - Bindungswinkeldeformation kann, wie bereits erwähnt, nicht diskutiert werden, denn Et besitzt einen höheren Raumanpruch als Me, was zu einem gegenläufigen Resultat führen sollte. Der relativ große Wert von $^2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}) = 53\text{Hz}$ in dem Distannylaminoboran 18a ist ohne weitere Vergleichsverbindungen nicht eindeutig zu erklären.

Tabelle 5: ^1H - und ^{13}C -NMR - Daten der neu synthetisierten Distannylaminen und Stannylaminoborane

Nr.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)			$^2\text{J}(\text{H}^{19}\text{Sn})$ (Hz)			$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)					$^1\text{J}(\text{C}^{19}\text{Sn})$ (Hz)		$^2\text{J}(\text{C}^{19}\text{Sn})$ (Hz)	
	B-R	N-tBu	NMe ₂	SnMe ₃	BC	BCQ	NC	NCC	NMe ₂	SnC	SnCC				
12c	0.992*	1.35	-	0.458	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	1.011*	**	-	0.384	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8a	-	1.26	-	0.371	-	-	56.82	33.39	-	2.45	-	408	-	-	-
8b	-	1.46	-	0.632	-	-	58.23	33.10	-	3.60	-	394	-	-	-
18a	-	-	2.63	0.243	-	-	-	-	39.77	-2.94	-	386	-	-	-
18b	-	1.23	2.62	0.180	-	-	54.02	33.85	39.38	-2.80	-	386	-	-	-
18c	-	-	2.76	0.305	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	0.164	-	-	-	-	-	-1.1	-	366	-	-	-
22	-	-	-	1.4*	-	-	-	-	-	7.68	10.37	356	20	-	-
23	-	-	-	1.4*	-	-	-	-	-	5.42	10.36	368	20	-	-
20a	0.95*	-	-	0.211	18.2	10.68	-	-	-	-1.84	-	373	-	-	-
20b	1.2*	-	-	0.242	24.3	14.55	-	-	-	-1.73	-	373	-	-	-
20c	1.1*	-	-	0.214	28.5	20.24	-	-	-	-2.02	-	374	-	-	-
20d	7.38*	-	-	0.154	a	aa	-	-	-	-1.87	-	380	-	-	-
21a	0.411	-	-	1.0*	12.4	-	-	-	-	7.08	10.51	364	22	-	-
21b	1.2*	-	-	1.0*	18.6	10.87	-	-	-	7.21	10.50	364	21	-	-
21c	1.1*	-	-	1.0*	28.9	20.59	-	-	-	7.31	10.64	364	21	-	-
21d	0.391	1.33	-	0.382	12.3	-	55.89	34.41	-	1.25	-	386	-	-	-
21e	0.427	***	-	0.366	13.0	-	aaa	-	-	-1.22	-	385	-	-	-

* nicht aufgelöstes Multiplett

** Si-CH $\delta^1\text{H}$ 0.164 ppm

*** Si-CH $\delta^1\text{H}$ 0.184 ppm

§ B-Pb Protonen

a: nicht gefunden

aa: 133.42 (o), 127.25 (m), 128.18 (p)

aaa: SiC 4.6 ppm

Dagegen zeigt der Gang von $^2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}) = 231 \text{ Hz}$ in 22 zu 56 Hz in 23 eine Übereinstimmung mit der Änderung räumlicher Verhältnisse am N-Atom.

1.6. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten

Die ^1H - und ^{13}C -Kerne werden in viel geringerem Maße als die bereits diskutierten Kerne durch Substitutionen am Sn-N-B-Gerüst beeinflusst. Der Vollständigkeit und der Übersicht halber, sind alle aufgenommenen Daten in Tabelle 5 aufgeführt. So ergibt sich für die Sn-Alkylprotonen und die Sn-gebundenen C-Atome eine korrelierbare Hochfeldverschiebung beim Übergang von Bor-Halogen- zu Bor-Alkyl-substituierten Verbindungen. Dieser Gang wird auf die induktiven Effekte dieser Gruppen zurückgeführt. Die Sn-C- und B-C-Kerne in den Sn-Et- bzw. B-Et-Gruppen erfahren im Vergleich mit den entsprechenden Me-substituierten Vertretern eine Tieffeldverschiebung, bedingt durch den aus der Literatur als α -Effekt bekannten Einfluß der α -ständigen Methylgruppe⁶⁾⁶⁵⁾. Die quaternären C-Atome der tBuN-Gruppen dessen tetraedrische Umgebung mit der des Zinns in Me_3SnN -Gruppen vergleichbar ist, sollten ähnlich wie die Zinnatome eine Sonde für Änderungen am Stickstoff sein. So spiegeln die ^{13}C Resonanzen der Me_3C -Atome in 8a, 8b, 18b und 21d den im vorigen Abschnitt erwähnten Trend von $\delta^{119}\text{Sn}$ wieder. Die ^{13}C -Kerne der halogenierten Vertreter, 8a und 8b, zeigen Resonanz bei tiefstem und der alkylierte Vertreter, 21d, bei höchstem Feld. Hier kommen entgegengesetzte induktive Effekte der Substituenten wiederum zum Ausdruck.

Der Einfluß der $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}$ -Gruppierung in 18b auf die Me_3C -Gruppe verläuft jedoch entgegengesetzt zum entschirmenden Effekt auf $\delta^{119}\text{Sn}$. So absorbiert dieses N-C-Atom bei $\delta^{13}\text{C}$ 54.02 ppm , ein vergleichsweise hochfeldverschobener Wert.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß eine allein auf σ - Effekten basierende Beweisführung nicht gerechtfertigt ist, sondern, daß eventuell andere Einflüsse berücksichtigt werden müssen.

1.7. Massenspektrometrische Untersuchungen an drei ausgewählten Vertretern der Stannylaminoborane

In den Schemata 1 - 3 sind die massenspektrometrischen Fragmentierungen von $\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$, 8a und 18b aufgeführt. Die angegebenen Strukturen der einzelnen Bruchstücke sollen lediglich Vorschläge, die auf Erfahrungswerte basieren⁶⁶⁾, darstellen. Um genauen Aufschluß über die Zerfallswege zu gewinnen, müßten die entsprechenden Elemente isotonenmarkiert werden. Die massenspektrometrischen Untersuchungen stehen in Übereinstimmung mit den angenommenen Strukturen der Stannylaminoborane. Isotopenmuster sind für drei Bruchstücke in Abb. 4 aufgeführt und stimmen im Rahmen der möglichen Ablesegenauigkeit mit den berechneten überein¹⁰⁴⁾.

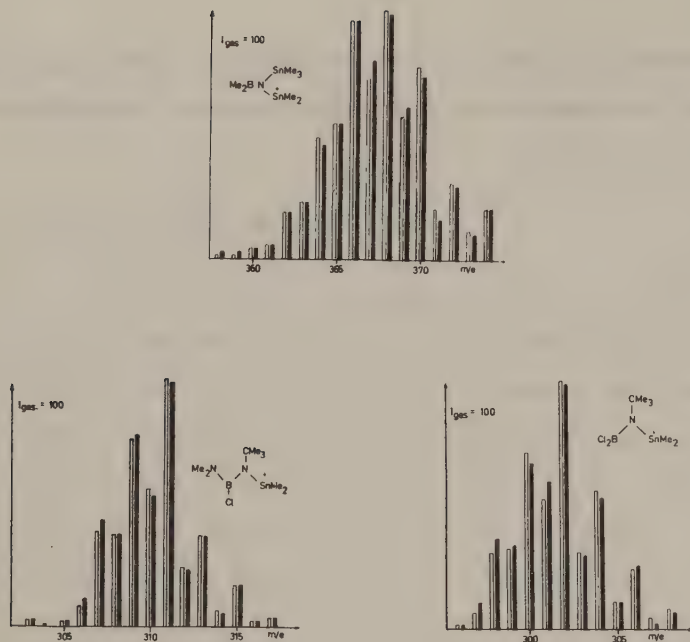
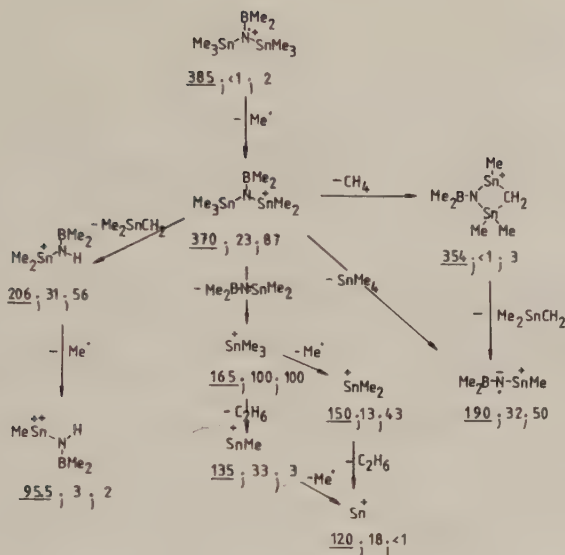
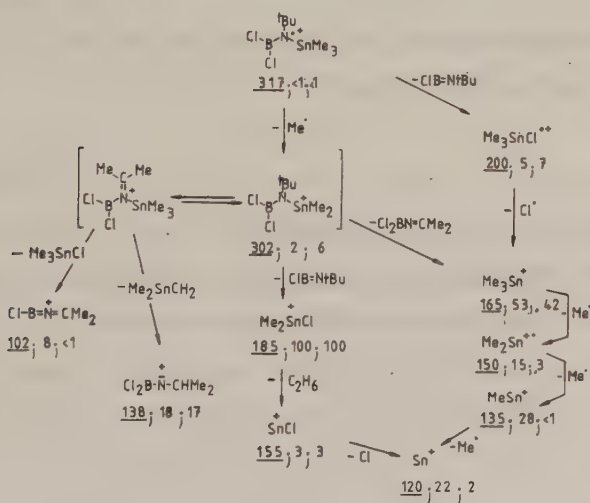


Abb. 4: Vergleich berechneter (□) und gefundener (■) Muster für die Isotopenverteilung

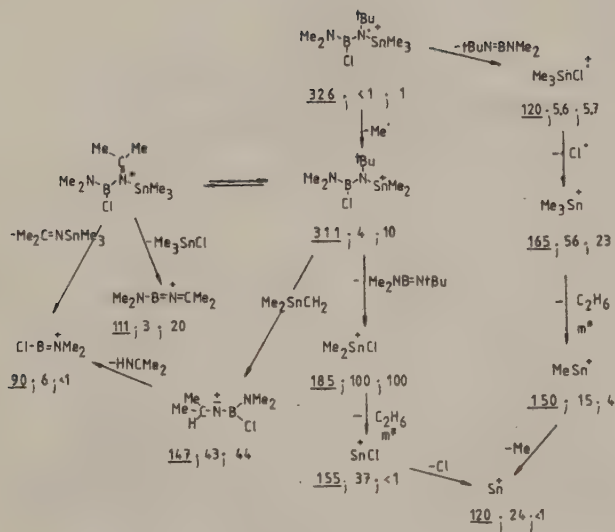
In allen Fällen treten im Hauptzerfallsweg vorwiegend Sn-haltige Bruchstücke auf; ein nicht unerwarteter Trend, da das Zinn, aufgrund seiner Stellung im Periodensystem besser in der Lage ist, eine positive Ladung zu stabilisieren als das Bor. So findet man wegen der hohen Labilität der Sn-N-Bindung nur wenige Sn-N haltige Fragment-Ionen. Daher kommt in den Fragmentierungsschemata von 8a und 18b dem Bruchstück Me_2SnCl^+ eine hohe Auftrittswahrscheinlichkeit zu. Es übernimmt in beiden Fällen sowohl bei 15eV als auch 70eV Elektronenstoßenergie die Rolle des Basispeaks. Der Frequenzfaktor für die der Bildung dieses Kations vorgelagerte Umlagerung, sollte naturgemäß einen kleinen Wert besitzen⁶⁷⁾. Die hohe Stabilität des Ions Me_2SnCl^+ wird nicht zuletzt auf den -I-Effekt des Chloratoms zurückgeführt³⁸⁾.



Schema 1: Massenspektrometrische Fragmentierung von $\text{Me}_2\text{B}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ (m/e; rel. Intensität bei 70 bzw. 15 eV; ^{11}B und ^{120}Sn)

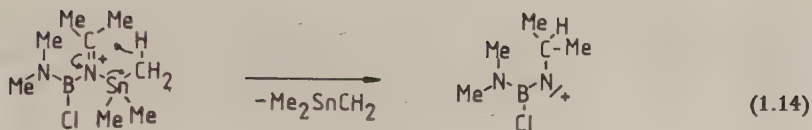


Schema 2: Massenspektrometrische Fragmentierung von **8a** (m/e; rel. Intensität bei 70 bzw. 15 eV; ^{11}B , ^{35}Cl , ^{120}Sn)



Schema 3: Massenspektrometrische Fragmentierung von 18b (rel. Intensität bei 70 bzw. 15 eV; bez. auf ¹¹B, ³⁵Cl, ¹²⁰Sn)

Die Einführung einer NMe₂-Gruppe am Boratom in 18b bewirkt beim Elektronenstoßinduzierten Zerfall ein vergleichsweise häufiges Auftreten Bor-haltiger Bruchstücke. So taucht das Fragmentation m/e 147 (Schema 3), das durch Übertragung eines H-Atoms aus der SnMe₃-Gruppe gemäß (1.14) in einer McLafferty-Umlagerung entstanden sein kann, zu beachtlichen 43% im 70eV-Spektrum von 18b auf.



Im Gegensatz zu an anderer Stelle beschriebenen massenspektrometrischen Zerfällen ähnlicher Verbindungen³⁸⁾, werden metastabile Übergänge nur in untergeordneten Maße beobachtet. So liefern sie in allen drei hier aufgeführten Zerfällen die Beweise für die direkte Abspaltung von z.B. C_2H_6 oder Me^- aus Zinn-alkylhaltigen Bruchstücken.

1.7: Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der Vielzahl von Strukturelementen und der Asymmetrie von Stannylaminoboranen, ist eine genaue Zuordnung sämtlicher IR-Banden (Abb. 5 und 6) nicht möglich. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Aminoboranen ergeben²⁾, daß die Lage der B-N-Valenzschwingung sich für monomere acyclische Vertreter dieser Substanzklasse im Bereich von 1372cm^{-1} in $\text{Ph}_2\text{N}-\text{BPh}_2$ bis zu 1562cm^{-1} in $\text{Me}_2\text{N}-\text{BF}_2$ bewegt. So werden die Banden bei 1360, 1320, 1320 und 1300cm^{-1} in 8a, 21d, 21e und $\text{Me}_2\text{B}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ der B-N-Streckschwingung zugeordnet, eine vergleichsweise niederenergetische Lage. Im Falle von 18a und 18b wird die Zuordnung diffiziler, da in diesen Molekülen 2

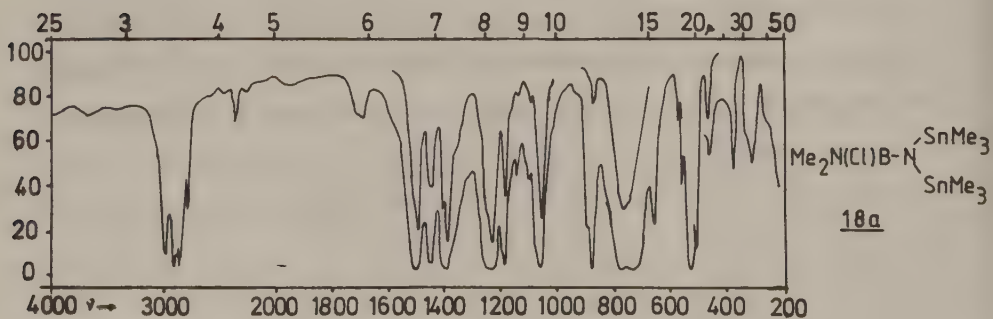
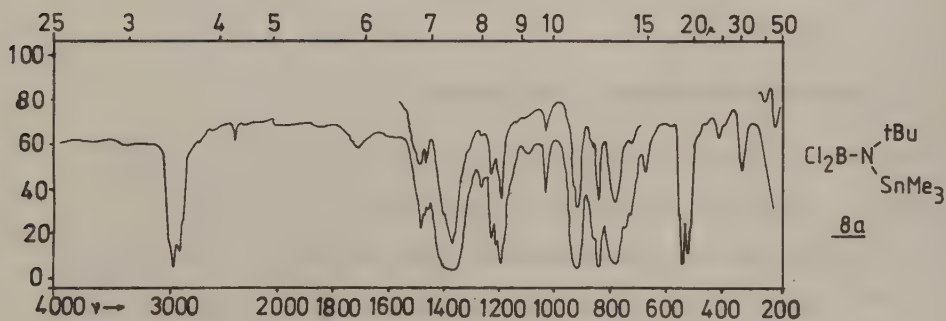
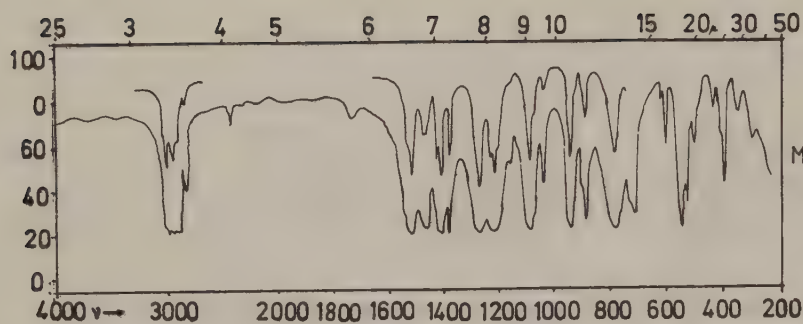


Abb. 5 IR - Spektren einiger Stannylaminoborane

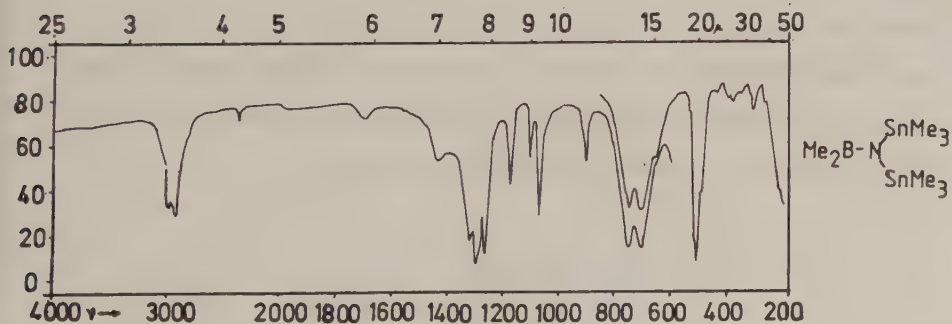
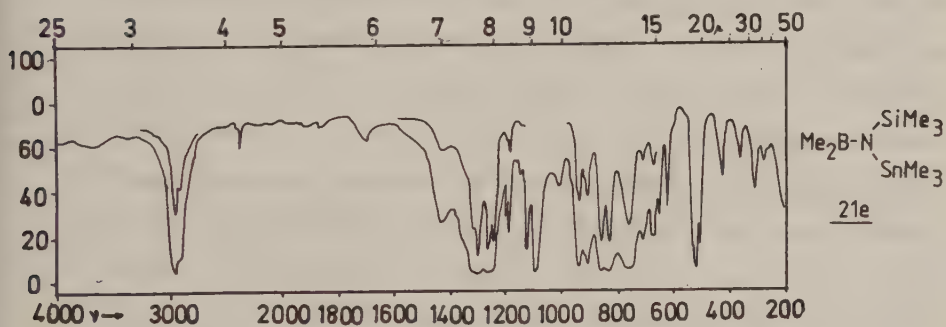
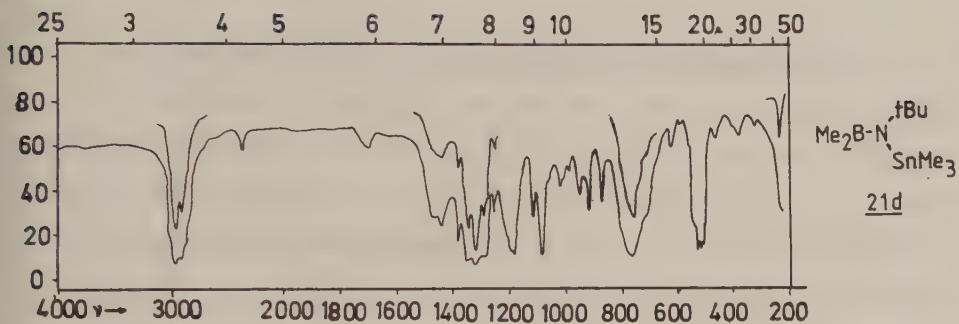


Abb. 6 IR - Spektren weiterer Stannylaminoborane

B - N - Bindungen vorliegen. Für Bis(amino)borane sind jeweils zwei Banden zu erwarten [$\nu_s(\text{BN})$ und $\nu_{as}(\text{BN})$]. So kommen in 18a und 18b vermutlich die Banden bei 1395 bzw. 1395cm^{-1} respektive der $\nu_s(\text{BN})$ und 1490 bzw. 1505cm^{-1} der $\nu_{as}(\text{BN})$ zu. Die B - Cl - Valenzschwingung, die im Bereich von $928 - 1188\text{cm}^{-1}$ liegt, konnte in den drei halogenierten Vertretern 8a, 18a und 18b nicht sicher identifiziert werden.

Banden bei 1080, 1095 und 1085cm^{-1} können aufgrund von Vergleichen mit literaturbekannten Me_2B - substituierten Aminoboranen der $\nu_s(\text{BC}_2)$ - Schwingung in $\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$, 21e, und 21d zugeordnet werden. Das Vorhandensein einer, um 40cm^{-1} höher verschobenen, ^{10}B - Schulter erleichtert diese Identifizierung.

Vergleichsweise wenige Daten gehen aus der Literatur für die Lage der Sn - N - Valenzschwingung in offenkettigen Stannylaminen hervor. Sisido und Kozima⁶⁸⁾ fanden Banden bei $712 - 728\text{cm}^{-1}$, und ca. 500cm^{-1} , die sie der $\nu_{as}(\text{Sn} - \text{N} - \text{Sn})$ bzw. der $\delta(\text{C}_2\text{Sn})$ in $\text{N}(\text{SnR}_3)_3$ - Verbindungen zuordneten. Weitere Autoren⁶⁹⁾ berichten über eine Absorption bei 843cm^{-1} für die asymmetrische Sn - N - Streckschwingung in $\text{Me}_3\text{Sn} - \text{N}(\text{H})\text{Ph}$. In allen, hier untersuchten Verbindungen werden starke Banden bei ca. 530cm^{-1} gefunden. Es handelt sich mutmaßlich um die $\delta(\text{C}_2\text{Sn})$ - Schwingung. Im Bereich zwischen 700 und 850cm^{-1} finden sich in allen Spektren die gleichen starken Banden. Der Schluß liegt nahe, daß es sich hier um die $\nu(\text{Sn} - \text{N})$ handelt. Gestützt wird dies durch Aufspaltung dieser Banden in den NSn_2 - Verbindungen⁶⁶⁾.

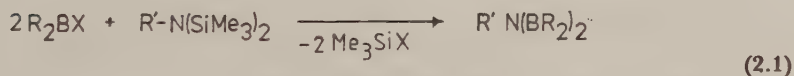
B - FUNKTIONELL SUBSTITUIERTE DIBORYLAMINE

2.1. EINLEITUNG

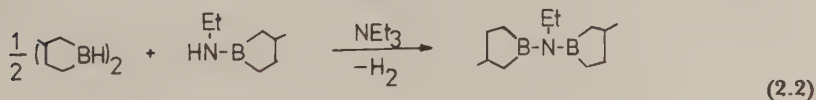
Das für Diborylamine charakteristische Strukturmerkmal ist eine trigonal planare Anordnung von 2 N-gebundenen Borylgruppen sowie einer Gruppe R. Die Konkurrenz der Boratome um das freie Elektronenpaar am N-Atom führt in diesen Systemen verglichen mit Aminoboranen zu einer Verminderung der pro B-N-Bindung zur Verfügung stehende π -Elektronendichte (vgl. Teil A, S.1).

Führt man am Bor-Atom Substituenten ein, die in der Lage sind durch (pp) π -Wechselwirkung dessen Elektronendefizit zu senken, so spricht man von "Pseudo-diborylaminen" ¹⁶⁾.

Den ersten Vertreter peralkylierter Diborylamine entdeckte H. Nöth, bei der Silazanspaltung von Disilazanen mit Borhalogeniden ⁷⁰⁾ gemäß Gl. (2.1).

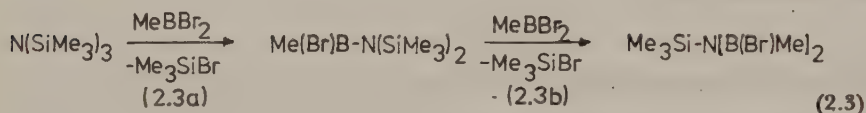


Köster und Iwasaki setzten dagegen die Aminolyse von Borhalogeniden unter vergleichsweise drastischen Bedingungen zur Synthese dieser Substanzklasse ein (2.2) ⁷¹⁾.



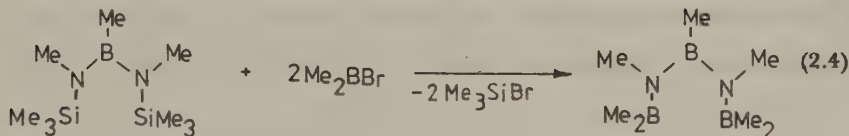
Umsetzungen von metallierten Aminoboranen mit Borhalogeniden ¹⁶⁾⁵²⁾⁷²⁾ führten zwar ebenfalls zu Diborylaminen, jedoch nur in mäßigen Ausbeuten.

Eine Reihe von B-Halogensubstituierten Diborylaminen erhielt Barlos²¹⁾⁷³⁾ nach (2.3).



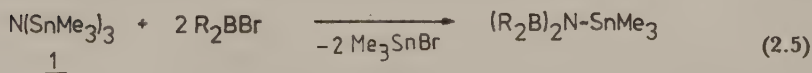
Die zweite Silazanspaltung nach (2.3b) verläuft im Gegensatz zur ersten erst oberhalb 40°C ab, eine Konsequenz der gegenüber dem Tris(trimethylsilyl)amin geringeren Basizität des N-Atoms in Me(Br)B-N(SiMe₃)₂.

Eine acyclische B-N-Kette mit 5 Gliedern konnte W. Storch²⁰⁾ in Lösung nach (2.4) darstellen.



Ab 30°C zerfällt MeB(NMeBMe₂)₂ unter Abspaltung von Bortrimethyl und Pentamethyldiborylamin unter Bildung von Hexamethylborazin.

Eine elegante, unter schonenden Bedingungen ablaufende Reaktionsvariante stellt die zweifache Stannazanspaltung (2.5) von 1 mit Dialkylborhalogeniden dar¹⁸⁾.



Unter Verwendung von Me₃Si-N(SnMe₃)₂ 14 wurden neuartige, asymmetrisch substituierte Diborylamine durch sukzessive Stannazanspaltung erhalten³⁸⁾. Aufgrund der sterischen Abschirmung des Stickstoffs durch die Silylgruppe am N-

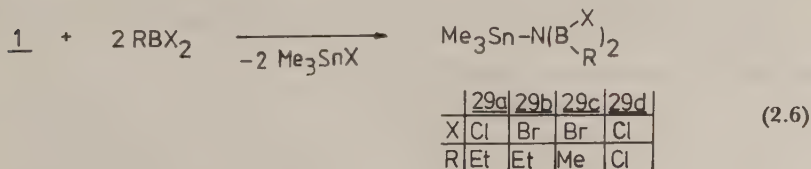
Atom konnten Symmetrisierungsreaktionen, die z.B. beim $\text{Me}_2\text{B}-\text{N}(\text{Me})\text{BPh}_2$ beobachtet wurden²⁰⁾, unterdrückt werden.

Im Gegensatz zu den peralkylierten Vertretern der Diborylamine, die sich ab 120°C in die Borazine zersetzen¹⁶⁾²⁰⁾, ist $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_2$ trotz der hohen Funktionalität am Bor bis 150°C belastbar²¹⁾, eine Folge der kinetischen Stabilisierung durch die raumerfüllende Me_3Si -Gruppe. So sollte schließlich die Einführung einer Trimethylstannyl-Gruppierung als Substituent am N-Atom, aufgrund des großen Sn-N-Bindungsabstandes, eine Destabilisierung zur Folge haben (vgl. Abs. 1.1.2.), zugleich aber zu besser steuerbaren Zersetzungsreaktionen führen.

2.2. DARSTELLUNG UND STABILITÄT VON DIBORYLAMINEN DES TYPES $\text{R}'\text{N}[\text{B}(\text{X})\text{R}]_2$ ($\text{R}' = \text{SnMe}_3, \text{SiMe}_3, \text{tBu}, \text{R}_2\text{B}$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Cl}, \text{Br}$)

2.2.1. Reaktion von Tris(trimethylstannyl)amin mit Alkylbordihalogeniden und Bortrihalogeniden im Molverhältnis 1:2

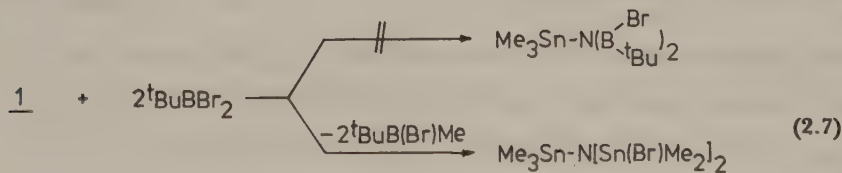
Die Stannazanspaltung von Tris(trimethylstannyl)amin, 1, mit Borhalogeniden eröffnete nicht nur den Weg zu Stannylaminoboranen³¹⁾, sondern auch zu stannylierten Diborylaminen¹⁸⁾. So reagieren Alkylbordihalogenide bzw. Trihalogenborane bereits unterhalb -78°C mit 1 in CH_2Cl_2 gemäß (2.6).



Nach ^{11}B - NMR - spektroskopischer Verfolgung⁷⁴⁾ der Reaktion (2.6) bei -78°C reagieren alle 4 Borhalogenide gleich schnell ab. Die ^1H - und ^{11}B - NMR Daten der instabilen Zwischenstufen 29a - d (siehe Tab. 6) können bei tiefer Temperatur durch spezielle Verfahrensweise⁷⁴⁾ aufgenommen werden. Danach zerfallen die stannylierten Diborylamine 29 unter Me_3SnX - Abspaltung in die borylierten Borazine, auf die im Kap. 4 genauer eingegangen wird. 29d ist am stabilsten und zersetzt sich bei RT in CH_2Cl_2 mit $\tau_{1/2}$ 4h. Dies sollte auf den stabilisierenden Effekt der Chloratome, die durch partielle (pp) π - Wechselwirkung dem Boratom Elektronendichte zuführen können, zurückzuführen sein.

Die Reaktion von 1 mit 2 Mol BBr_3 führt aufgrund der hohen Reaktivität der B - Br Bindung über die Stufe borylierter Borazine hinaus zu nicht charakterisierten höhermolekularen BN - Produkten (vgl. 1.2.1. und Kap. 4).

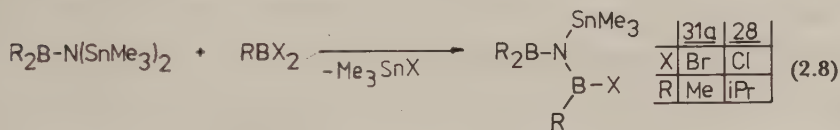
Die Stabilisierung von Systemen des Typs 29 sollte unter anderem durch sterische Abschirmung am Bor insbesondere durch $t\text{Bu}$ - Substituenten verbessert werden. Die Umsetzung von 2 Mol $t\text{BuBBr}_2$ mit 1 führt im ersten Schritt gemäß (2.7) jedoch nicht unter Sn - N - sondern unter Sn - C - Bindungsspaltung zur Alkylierung am Bor.



Dies steht im Einklang mit den in Abs. 1.2.2. beschriebenen Ergebnissen, d.h. der Angriff des $t\text{BuBBr}_2$ am freien Elektronenpaar des Stickstoffs wird durch die Sperrigkeit des Halogenborans verhindert.

2.2.2. Reaktion von Dialkylborylbis(trimethylstannyl)aminen mit Alkylbordi- halogeniden

Asymmetrisch substituierte Diborylamine vom Typ 28 und 31a sind aus der Reaktion von Dialkylboryldistannazanen (vgl. 1.2.2.) mit äquimolaren Mengen an Alkylbordi-
halogeniden gemäß (2.8) leicht zugänglich. Die NMR Daten von 31a und 28 sind in Tab. 6 aufgeführt.



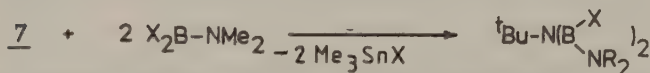
31a bildet sich unter -70°C laut ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, quantitativ; oberhalb von -70°C geht es unter Me_3SnBr -Abspaltung in das borylierte Borazin 32 über (vgl. Kap. 4).

Der stabilisierende Einfluß der Isopropylgruppe fällt in 28 vergleichsweise gravierend aus. So läßt sich das asymmetrisch substituierte Diborylamin 28 in Reinsubstanz durch Destillation bei $80^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ isolieren. Seine Zersetzungsschwelle liegt bei 130°C ; unter Trimethylzinnchlorid-Abspaltung geht es in eine Vielzahl von Produkten über.

2.2.3. Funktionell substituierte Diborylamine mit sterisch anspruchsvollen Resten am Stickstoff.

Erniedrigt man jedoch die Funktionalität am N-Atom der Zinn-Stickstoff-Spezies 1, durch Einführung einer Trimethylsilyl- oder tert.-Butyl-Gruppe, die zwar einen geringeren Raumbedarf wie die Me_3Sn -Gruppe besitzen, für die aber eine vergleichsweise höhere Energie zur Spaltung der N-Si- bzw. N-C-Bindung erforderlich ist, so isoliert man Diborylamine wie 33 nach (2.9) in hohen Ausbeuten ohne jegliche Zersetzung.

In allen Fällen ist die zweite Stannazanspaltung bei RT bereits vollständig.



(2.9)

	<u>37a</u>	<u>37b</u>	<u>37c</u>
X	Cl	Br	Cl
R	Me	Me	Et

Die Reaktion von BBr₃ mit 7 führt nicht wie erwartet zu dem Tetrabromdiborylamin, sondern zu 33b, welches sich durch Methylierung des perbromierten Derivats mit Me₃SnBr gebildet haben muß.

Die funktionell substituierten Diborylamine 33a – 33e sollten sich zum Aufbau von Heterocyclen durch Cyclokondensationsreaktionen, sowie durch reduktive Enthalo-genierungsreaktionen eignen.

2.2.4. ¹¹B – und ¹⁴N – Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Tab. 6 liefert einen Überblick über die ¹¹B-, und ¹⁴N, ¹H- und ¹³C – NMR – Daten der Bis(alkylhalogenboryl)amine und einiger Vergleichsverbindungen. In allen Vertretern sind sowohl die Bor- als auch Stickstoff-Atome dreifach koordiniert. δ¹¹B der vier bei RT instabilen Verbindungen 29a – d liegt im Vergleich mit den entsprechenden Aminoboranen um 8 – 10 ppm zu tiefem Feld verschoben, Folge der in Diborylaminen im allgemeinen geschwächten (BN)π-Bindung.

Tabelle 6: Kernresonanzspektroskopische Daten der alkyl/halogen substituierten Diborylamine

Verbindung	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	B - R	$\delta^1\text{H}$ (ppm) SnCH tBu SiCH	B - C	B - CC	N - C	N - CC	Sn - C
$\text{Me}_3\text{Sn} - \text{N}(\text{BCl}_2)_2$	29d	37.6	-	-	0.43	-	-	-	-	-
$\text{Me}_3\text{Sn} - \text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_2$	29c	48.2	-	1.07	0.39	-	-	-	-	-
$\text{Me}_3\text{Sn} - \text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Et}]_2$	29b	48.6	-	1.0m	0.36	-	-	-	-	-
$\text{Me}_3\text{Sn} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{Et}]_2$	29a	47.9	-	0.95m	0.32	-	-	-	-	-
$\text{Me}_2\text{B}[\text{Me}(\text{Br})\text{B}]\text{N} - \text{SnMe}_3$ A B	31a	68.2(A)	-	0.73(A)	0.47	-	-	-	-	-
A		37.6(B)	-	1.0(B)	-	-	-	-	-	-
$\text{iPr}_2\text{B}[\text{iPr}(\text{Cl})\text{B}]\text{N} - \text{SnMe}_3$ A B	28	55.1(A)	-208	1.17/1.12(A)	0.25	-	28.4(A)	20.20(A)	-	-2.08
		46.1(B)	-	1.06/1.01(B)	-	-	24.2(B)	19.37(B)	-	-
$\text{tBu} - \text{N}(\text{BCl}_2)_2$	33a	38.0	-225	-	-	1.39	-	-	58.3	30.3
$\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_2$	33b	47.1	-212	1.18	-	1.43	11.3	-	56.73	30.92
$\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Et}]_2$	33c	47.4	-220	1.04m	-	1.39	21.8	10.07	56.84	31.50
$\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{iPr}]_2$	33d	49.4	-230	1.10/1.03	-	1.43	23.5	19.05	54.93	31.60
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{iPr}]_2$ A B	33e	52.2	-239	1.03/0.97	-	-	0.18	24.2	18.87	...
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_2$	41b(21)	50.0	-219	1.10	-	-	0.36	-	-	-
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{N}(\text{BCl}_2)_2$ ³⁸⁾²³⁾	-	39.2	-242	-	-	-	0.43	-	-	-
$\text{Me}(\text{Br})\text{BNMe}_2$ ⁸⁾	-	37.8	-280	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Et}(\text{Cl})\text{BNMe}_2$ ⁸⁾	-	39.3	-298	-	-	-	-	-	-	-

• $\delta^{119}\text{Sn}$ 19.4 ppm** $\delta^{29}\text{Si}$ 4.6 ppm*** SiC 1.78 ppm

Eine Gegenüberstellung der stannylierten Derivate 29a-d und der tBu-substituierten Vertreter 33a-d zeigt eine Tieffeldverschiebung für die 29a-d Verbindungen von $\Delta^{11\text{B}}$ ca.1 ppm. Der β -Effekt der Me_3Sn -Gruppe⁵⁵⁾ wirkt sich hier nur sehr schwach im Vergleich mit Stannylaminoboranen aus (vgl. 1.3.), da die elektronischen Verhältnisse der Stickstoff- und Boratome weitgehend durch die $\text{B}_2\text{N}-\pi$ -Wechselwirkung determiniert werden.

Für 31a beobachtet man im $^{11\text{B}}$ -NMR-Spektrum zwei gut voneinander getrennte Signale. Die Lage des $^{11\text{B}}$ -NMR-Signals der Me_2B -Gruppe bei 68.2 ppm, 24ppm bei tieferem Feld bezüglich $\text{Me}_2\text{N}-\text{BMe}_2$ ⁸⁾, deutet auf eine sehr schwache $\text{BN}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkung hin. Dies könnte durch den großen Raumbedarf der Me_3Sn -Gruppe und des Bromatoms begründet werden, die zu einer nahezu orthogonalen Einstellung der C_2B - gegen die SnNB -Ebene führt (Abb. 7). Demzufolge müßte der $\text{Me}(\text{Br})\text{B}$ -Gruppe ein vergleichsweise höherer Anteil an π -Elektronendichte zukommen.

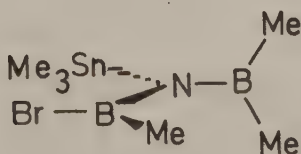


Abb. 7: Räumliche Darstellung von 31a

Dieses bestätigt sich im $\delta^{11\text{B}}$ -Wert von 37.8 ppm, eine Lage, die mit der des entsprechenden Aminoborans exakt übereinstimmt. Die iPr_2B -Gruppe in 28 erfährt einen Abschirmungsverlust von nur 7 ppm bezogen auf vergleichbare Aminoborane⁸⁾. Das Signal bei $\delta^{11\text{B}}$ 46.1 ppm, das dem B-Kern der $\text{iPr}(\text{Cl})\text{B}$ -Gruppierung in 28 zugeordnet werden kann, ist dagegen um ca. 8 ppm zu tiefem

Feld verschoben. Dieser Befund deutet daraufhin, daß beide Borylgruppen in 28 gemäß Abb. 8 um etwa 45° gegen die B_2N -Ebene verdreht, vorliegen sollten. Modellbetrachtungen unterstützen diesen Vorschlag.

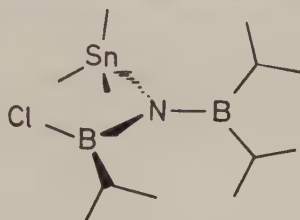


Abb. 8: Räumliche Darstellung von 28

Die tert. - Butyl - substituierten Verbindungen, 33a, b, und d erfahren im Vergleich zu den vergleichbaren N - silylierten Vertretern $Me_3Si - N(BCl_2)_2$, 41b und 33e eine Hochfeldverschiebung von 2 - 3 ppm. Sie kann durch die $SiN(dp)\pi$ - Wechselwirkung erklärt werden, die zu einer Absenkung der π - Elektronendichte im NB_2 - Gerüst und damit zu einer schlechteren Abschirmung der Borkerne führt⁵⁶).

Die vergleichsweise hohe π - Acidität der Boratome in Diborylaminen spiegelt sich in der Stickstoff - Resonanz wider. So liegt $\delta^{14}N$ in 33a - d um $\Delta^{14}N$ 75 ppm tieffeldverschoben bezüglich der einfachen Aminoboranen. Die Linienbreiten dieser Signale sind aufgrund der relativ hohen lokalen Symmetrie am N - Atom in B_2N - Systemen deutlich geringer als in den Vergleichsverbindungen.

Der Einfluß der tert. - Butyl - Gruppe auf $\delta^{14}N$ in 33b und 33d macht sich im Vergleich mit den N - silylierten Verbindungen 41b und 33f durch einen Abschirmungsverlust von $\Delta^{14}N$ 7 ppm bemerkbar. Dies ist ein, mit Aminoboranen verglichen, kleiner Effekt (vgl. 1.3.).

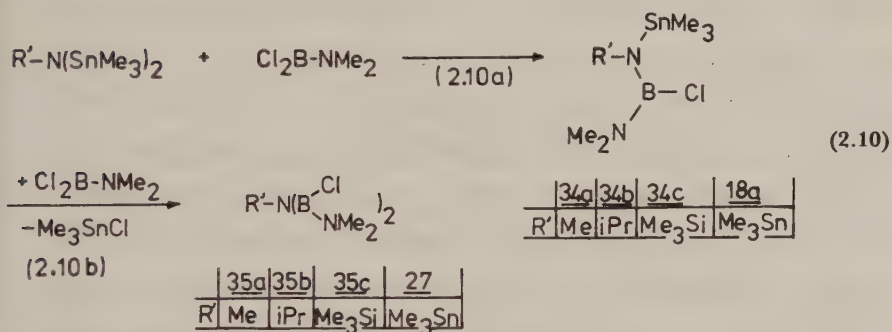
In 33d und 33e besitzen die N - Kerne die beste Abschirmung der hier untersuchten Verbindungen. Umgekehrt erfahren die Bor - Atome in diesen Vertretern die größte Entschirmung. Der sterische Anspruch der iPr - Gruppen verursacht eine Verdrehung der $iPr(Cl)B$ - Gruppierung gegen die B_2N - Ebene, was schwächere $BN(pp)\pi$ - Bindungen zur Folge hat.

Schliesslich findet man für den N - Kern in 28 die geringste Abschirmung der hier diskutierten Diborylamine, eine Folge der Substitution des zur (ClB) π - Rückbindung fähigen Chloratoms in 33e gegen eine weitere Isopropylgruppe.

2.3 DIBORYLAMINE DES TYP $R' - N[B(X)NR_2]_2$

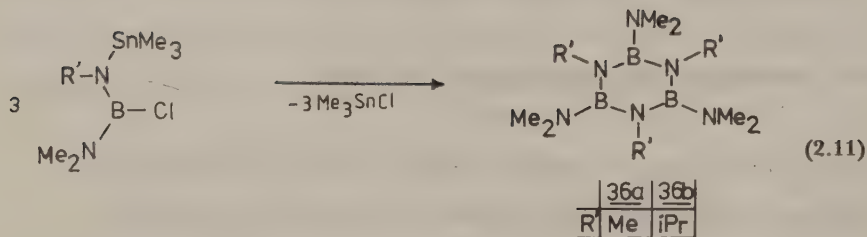
2.3.1. Reaktion von Distannylaminen mit $Cl_2B - NMe_2$

Gleichung (2.10) zeigt die sukzessive Spaltung der Sn - N - Bindungen in verschiedenen Bis(trimethylstannyl)alkylaminen durch Dimethylaminodichlorboran.



Der Reaktionsschritt (2.10a) verläuft exotherm oberhalb $-40^\circ C$ und führt quantitativ zu den Stannylaminoboranen 34a - c und 18a ab. Die zweite Stannazanspaltung (2.10b), liefert die Diborylamine 35a - c und 27. Sie erfolgt in allen Fällen außer für $R = Me$ (RT) laut 1H - NMR - spektroskopischer Reaktionsverfolgung oberhalb RT. Die im Vergleich mit Trihalogenboranen und Alkylbordiälogenenidern geringeren Lewis - Acidität der Aminodihalogenborane wird dafür verantwortlich gemacht.

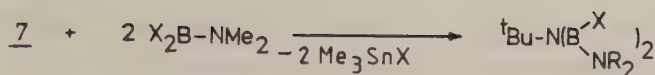
Während es sich bei 35c und 27 um stabile, destillierbare Flüssigkeiten handelt, zerfallen 35a und 35b im Zuge der zweiten Sn - N - Bindungsspaltung, in die, auf anderem Wege dargestellten Borazine 36a und 36b⁷⁵⁾⁷⁶⁾ gemäß (2.11).



Für den Fall von $\text{R} = \text{Me}$ bzw. iPr liegen erstmals Beispiele vor, in denen die Zersetzung der Stannylaminoborane der zweiten $\text{Sn} - \text{N} - \text{Bindungsspaltung}$ mit einem weiteren Mol Borhalogenid gegenüber bevorzugt abläuft. Dies erklärt sich aus dem geringen sterischen Anspruch der Substituenten an dem reaktiven Zentrum dem $\text{N} - \text{Atom}$, der zu einer kinetischen Destabilisierung des Gesamtsystems führt. Beachtlich ist dagegen die thermische Stabilität des stannylierten Diborylamins 27. Bei Temperaturen weit über der Zersetzungsschwelle entsprechender, am Bor alkylierter Vertreter (vgl. 2.2.1), kann 27 noch destilliert werden. Erst oberhalb von 150°C macht sich eine Zersetzung unter Me_3SnCl -Abspaltung bemerkbar, die keine weiteren definierten Produkte liefert.

2.3.2. Darstellung und Eigenschaften von $\text{tBu} - \text{N}[\text{B}(\text{X})\text{NR}_2]$

In Analogie zu (2.10), verläuft die Reaktion von $\text{tBu} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ 7 mit X_2BNR_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) nach (2.12).

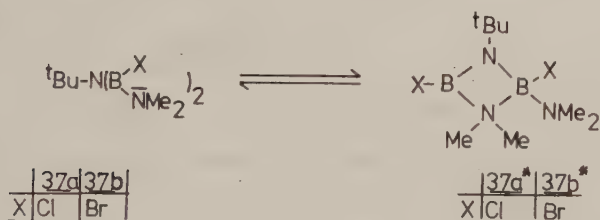


	37a	37b	37c
X	Cl	Br	Cl
R	Me	Me	Et

(2.12)

Die zweite Zinn-Stickstoff-Bindungsspaltung mit Me_2NBBr_2 verläuft erst oberhalb von 60°C , eine Folge des sterisch abschirmenden Effektes der tBu-Gruppe im Vergleich mit Me-, iPr-, $\text{Me}_3\text{Sn-}$, und $\text{Me}_3\text{Si-}$ Gruppen als Substituenten am N-Atom. Da Me_2NBBr_2 eine stärkere Lewis-Säure als Me_2NBBr_2 ist, erfolgt wie erwartet die zweite Stannazanspaltung bereits bei RT. Die Diborylamine 37a und 37b fallen als scharf schmelzende, farblose Feststoffe an. Ihre Zersetzungstendenz ist vergleichsweise gering.

$^1\text{H-}$, $^{11}\text{B-}$, und $^{13}\text{C-}$ NMR-spektroskopische Messungen an 37a und 37b deuten auf das Vorliegen eines Gleichgewichts (2.13) in Lösung hin, d.h. es liegt das Diborylamin neben seiner intramolekular koordinierten Form vor.



(2.13)

	37a	37b
X	Cl	Br

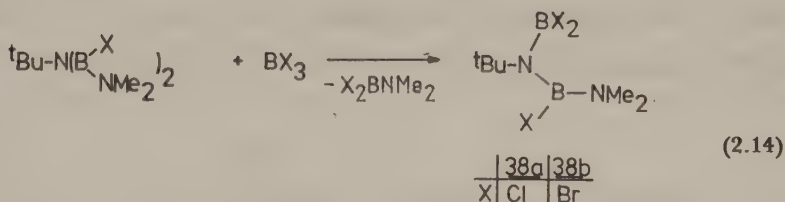
	37a*	37b*
X	Cl	Br

Im Falle des chloresubstituierten Diborylamins 37a, liegt das GGW bei 28°C in CDCl_3 zu 77% ($K = 0.32$) und in d_8 -Toluol zu 55% ($K = 0.82$) auf der Seite der cyclischen Verbindung 37a*, d.h. in einem unpolaren LM ist die Bildung der weniger polaren Verbindung begünstigt. Bei 100°C liegt, wie aus $^{13}\text{C-}$ und $^{11}\text{B-}$ NMR Hochtemperaturmessungen hervorgeht, das Gleichgewicht (2.13) zu 85% auf der Seite von 37a. Dagegen findet man bei -60°C ausschließlich 37a*.

Die bromhaltige Verbindung 37b liegt im Gegensatz zu 37a **nur** in der cyclischen Form 37b^{*} vor. Selbst bei 80°C wird kein Aufbrechen der B-N-Bindung zwischen den tetrakoordinierten Atomen beobachtet. Dies ist einerseits eine Folge der im Vergleich zur BCl, stärker aciden BBr-Gruppe. Andererseits erzwingt das größere Br-Atom eine stärkere Verdrillung um die B-N-Bindungsachse in 37b, was zu einer schwächeren BN-π-Wechselwirkung führen sollte. Dem begegnet das Boratom bevorzugt durch intramolekulare Adduktbildung zu 37b^{*}.

2.3.3. Reaktion der Diborylamine tBu-N[B(X)NMe₂]₂ mit BCl₃ und BBr₃

37a und 37b reagieren unterhalb von R.T. bereitwillig mit BX₃ (X = Cl, Br) nach (2.14) unter Bildung der asymmetrischen Diborylamine 38a und 38b.

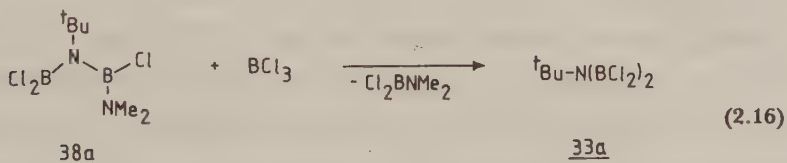


In Analogie zu 37a und 37b liegen 38a und 38b in Lösung ebenfalls im Gleichgewicht mit ihren Valenztautomeren 38a^{*} und 38b^{*} (2.15) vor.



Für $\text{X} = \text{Cl}$ liegt das Gleichgewicht (2.15) bei 28°C in CDCl_3 überraschenderweise stärker (60%) auf der Seite des nichtcyclischen 38a als bei 37a; überraschenderweise deshalb, weil die Cl_2B -Gruppierung von 38a eine stärkere Akzeptorfunktion ausüben sollte, als die $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}$ -Gruppe von 37a. Bei -60°C dominiert jedoch 38a^{*} mit 70%. Im Falle der bromhaltigen Verbindung 38b beobachtet man in Lösung nur das cyclische Isomer 38b^{*}, dem Verhalten von 37b^{*} entsprechend.

Ein weiterer $\text{Me}_2\text{N}/\text{Halogen}$ -Austausch nach (2.16) durch Umsetzung von 38a und 38b mit einem BCl_3 - bzw. BBr_3 -Überschuß ist nur im Falle der chlorierten Verbindung, und dort nur langsam, möglich.



Laut ^{11}B -NMR-Spektrum der Umsetzung nach (2.16) bildet sich für $\text{X} = \text{Br}$ ein BBr_3 -Addukt, welches, auch nach längerem Erwärmen in Gegenwart eines BBr_3 -Überschusses, bei der Aufarbeitung wieder in die Edukte zerfällt. Die Reaktion mit BCl_3 liefert das Tetrachlordiborylamin 33a in einer langsamen Reaktion, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Dimerisationsrate von Cl_2BNMe_2 bestimmt wird. $(\text{Cl}_2\text{BNMe}_2)_2$ ist unter den gewählten Bedingungen schwerlöslich und wird damit dem Reaktionsgeschehen entzogen. Diese Beobachtung

bachtungen zeigen, daß in 38b^{*} dem überschüssigen BBr₃ keine unkoordinierte Dimethylaminogruppe für einen Me₂N/Br - Austausch zur Verfügung steht. Aber auch in der nichtcyclischen Form 38a entzieht sich die Dimethylamino - Gruppe dem Me₂N/Cl - Austausch, da sie Teil eines starken BN - π - Bindungssystems ist, wie Abb. 9 veranschaulicht.

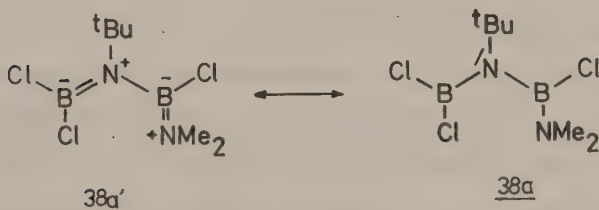
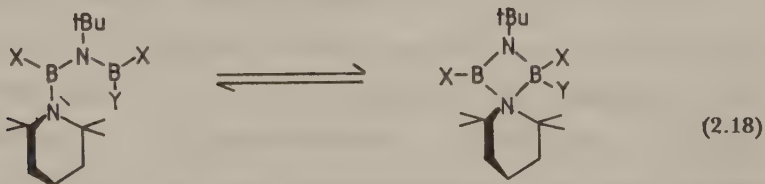


Abb. 9

Der Grenzformel 38a' kommt dabei ein großes Gewicht zu, wie aus den NMR - spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht. Sowohl aus elektronischen als auch aus sterischen Gründen, ist die Me₂N - Gruppe daher gegenüber BCl₃ nicht mehr basisch genug, um den Substituentenaustausch zu ermöglichen.⁷⁹⁾

Vergleicht man die Strukturen der hier untersuchten Diborylamine mit Verbindungen, bei denen eine Me₂N - Gruppe durch den Tetramethylpiperidino Rest (= tmp) ersetzt worden ist⁷⁷⁾⁷⁸⁾⁸⁰⁾⁸¹⁾, so kommt man zu folgenden Unterscheidungsmerkmalen:



Für X = Y = Cl oder Br liegen gemäß (2.18) nur die cyclischen Vertreter vor. Die Cl/NMe₂ substituierte Verbindung 38a steht dagegen, wie erwähnt, im Gleich-

gewicht (2.15) mit ihrem cyclischen Isomeren 38a*. Eine Anordnung des N_2B_2 -Gerüsts analog Abb. 9, in der entsprechenden tmp-substituierten Verbindung zu einem polyen-artigen Bindungssystem, wie in 38a', ist aufgrund der sterischen Belastung durch den tmp-Rest nicht möglich. 38b liegt wegen des höheren Raumbedarfs der Boratome und der höheren Acidität der Boratome im Gegensatz zu 38a ausschliesslich als cyclisches Diborylamin vor. Ein Gleichgewicht gemäß (2.18) liegt auch für tmp-substituierte Diborylamine mit $X = Cl, Br$ und $Y = NMe_2$ vor ⁸⁰⁾⁸¹⁾. Diese Situation entspricht nur zum Teil dem Gleichgewicht (2.13), da im Falle von (2.18) sowohl die Me_2N -Gruppen als auch der tmp-Rest in die Brücke wandern können.

Steigert man den Raumbedarf der Gruppe Y dadurch, daß man die Me_2N -Gruppe durch eine iPr_2N -Gruppe ersetzt, so liegt nur noch die offenkettige Form vor. Im Gegensatz dazu, findet man für 37b gemäß (2.13) nur die intramolekular koordinierte cyclische Verbindung, da hier der sterische Einfluß der tmp-Gruppe entfällt.

Aus diesen Beispielen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

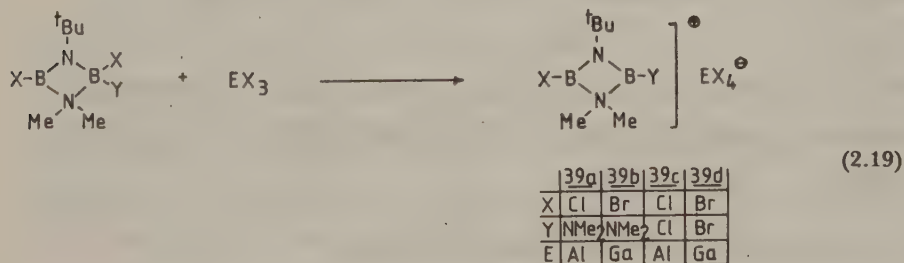
- a) erhöht man den Raumbedarf der Substituenten am Bor und erniedrigt die Lewis-Acidität des Bors, so findet man nur die offenkettige Verbindungen,
- b) erniedrigt man den Raumbedarf der Substituenten am Bor und hält die Acidität der Boratome gering, liegen Gleichgewichte vor,
- c) erniedrigt man den Raumbedarf der borständigen Substituenten und erhöht die Acidität am Bor, so bilden sich die cyclischen Vertreter.

Belegt wird der sterische Einfluß der Substituenten am Bor und Stickstoff auf die Struktur der Diborylamine durch die Verbindungen 35c, 27 und 37c. In 35c und 27 ist die tert.-Butyl Gruppe am zentralen Stickstoff-Atom durch die Me_3Si - bzw. Me_3Sn -Gruppe ersetzt. Man findet im Gegensatz zu 37a in Lösung nur die offenkettige Verbindungen, eine Folge des geringeren sterischen Effektes der

Me_3Si - bzw. Me_3Sn - Gruppen (vgl. 1.1.3). Wird die Me_2N - Gruppe gegen Diethylamino - Gruppen ersetzt, so wird ebenfalls nur das acyclische Isomere 37c gebildet. Hier hindert die Beweglichkeit und der Raumanspruch der Ethylgruppen die intramolekulare Koordination.

2.3.4. Umsetzung cyclischer Diborylamine mit Halogenid - Akzeptoren

Das überraschende Verhalten der unter 2.3.3. beschriebenen Diborylamine 37a, 37b, 38a und 38b legte Versuche nahe, Halogenid aus den sp^3 - hybridisierten Bor - Halogen Bindungen nach (2.19) abzuspalten.



Hierzu werden 37a, 37b, 38a und 38b mit einer äquimolaren Menge AlCl_3 bzw. GaBr_3 in CH_2Cl_2 bzw. CH_2Br_2 bei -40°C versetzt. Die Halogenid - Abspaltung erfolgt gemäß (2.19) quantitativ. Dies entspricht analogen Reaktionen der bereits erwähnten Tetramethylpiperidinodiborylamine⁷⁷⁾.

2.3.5. ^{11}B - und ^{14}N -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Bis(amino-halogenboryl)aminen und ihren Salzen

Die Einführung einer zweiten Borylgruppe in Aminoboranen bewirkt, wie bereits erwähnt, Abschirmungsverluste der ^{11}B - und ^{14}N -Kerne, da das freie Elektronenpaar am zentralen N-Atom von zwei Borylgruppen in einer π -Bindung beansprucht wird. Zusätzliche Dimethylamino-Gruppen (27, 35c, 37c, 37a und 38a) (Tab 7) verschieben die ^{11}B -NMR-Signale in den Bereich der Aminobordihalogenide ($\delta^{11}\text{B}$ in Verbindungen mit N:B-Verhältnis = 3:2 liegt um 2 ppm bei tiefem Feld als $\delta^{11}\text{B}$ von $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$. Me_3Si -, Me_3Sn -, oder $t\text{Bu}$ -Gruppen-Effekte werden nicht beobachtet.

Wie bereits erwähnt, stehen die Diborylamine 37a und 38a mit ihrer cyclischen Form im Gleichgewicht. Dementsprechend weisen die zugehörigen ^{11}B -NMR-Spektren jeweils drei Signale, eines davon bei 7.6 ppm im Bereich des tetra-kordinierten Bors auf (Abb. 10).

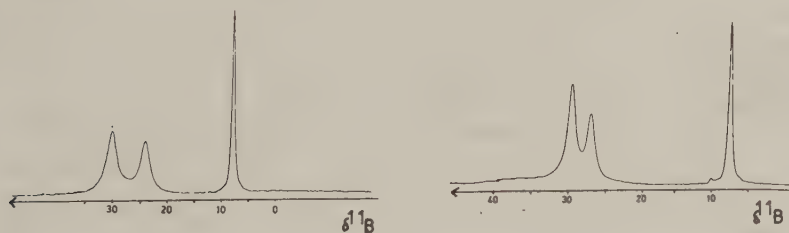


Abb. 10: ^{11}B -NMR-Spektren von 37a und 38a in den Gleichgewichten (2.13) und (2.15)

$\delta^{11}\text{B}$ der dreifach koordinierten Boratome in 37a* und 38a* zeigen mit 23.9 und 27.5 ppm deutlich hochfeldverschobene Signallagen im Vergleich zu entsprechenden Aminoboranen. Dies ist eine Folge der verbesserten $\text{BN}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkung im eingeebneten Vierringsystem.

Tabelle 7: ^{11}B -, und ^{14}N -Kernresonanzdaten der Bis(aminohalogenboryl)amine

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	
	$h_{1/2}$ (Hz)	$h_{1/2}$ (Hz)	
$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}(\text{B} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NMe}_2 \end{smallmatrix})_2$	<u>27</u>	28.9 (240)	- 297/ - 330(breit)
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{B} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NMe}_2 \end{smallmatrix})_2$	<u>35c</u>	29.5 (220)	- 293
$\text{tBu}-\text{N}(\text{B} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NEt}_2 \end{smallmatrix})_2$	<u>37c</u>	29.4 (170)	- 261/ - 300(breit)
$\text{tBu}-\text{N}(\text{B} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NMe}_2 \end{smallmatrix})_2$	<u>37a</u>	29.5 (190)	- 300
$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{B} \text{---} \text{B} \text{---} \text{NMe}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \text{---} \text{A} \quad \text{B} \quad \text{C} \quad \text{D} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$	<u>37a*</u>	23.9 (140)A 7.6 (50)B	- 260 C - 300 (NMe ₂)/ - 350 D
$\begin{array}{c} \text{tBu}-\text{N}-\text{BCl}_2 \\ \\ \text{B}-\text{Cl} \\ \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	<u>38a</u>	30.9 (170)	- 292
$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{B} \text{---} \text{B} \text{---} \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \text{---} \text{A} \quad \text{B} \quad \text{C} \quad \text{D} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$	<u>38a*</u>	27.5 (150)A 7.6 (50)B	- 217 C - 350 D

	<u>37b*</u>	23.7 (190)A	- 253 C
		1.3 (100)B	- 350 D
	<u>38b*</u>	26.4 (120)A	- 209 C
		0.7 (30)B	- 350 D
	- 78)	27.5 (76)A	-
		9.5 (25)B	-
	- 78)	25.6 (98)A	-
		- 0.7 (35)B	-
$\text{Cl}_2\text{B} - \text{NMe}_2^{8)}$		30.3	- 297
$\text{Cl} - \text{B}(\text{NMe}_2)_2^{8)}$		27.6	- 337
$\text{Br}_2\text{B} - \text{NMe}_2^{8)}$		25.7	- 259
$\text{Br} - \text{B}(\text{NMe}_2)_2^{8)}$		27.6	- 280

** $\delta^{119}\text{Sn}$: 62.5 ppm $\text{Sn} - \underline{\text{C}}$ - 2.2 ppm $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn})$ 396 Hz

$\text{SnC} - \underline{\text{H}}$ 0.36 ppm $^2\text{J}(^1\text{H}^{119}\text{Sn})$ 57 Hz

*** $\delta^{29}\text{Si}$: 5.6 ppm $\text{Si} - \underline{\text{C}}$ 2.97 ppm

$\text{SiC} - \underline{\text{H}}$ 0.34 ppm $^2\text{J}(^1\text{H}^{29}\text{Si})$ 6.8 Hz

LM für ^{11}B , ^{14}N : C_6D_6

Die Abstraktion eines Cl-Ions aus 37a^{*} und 38a^{*}, führt wie erwähnt, zu den ionischen Verbindungen 39a und 39c. Die Konkurrenz zweier sp²-hybridisierter Boratome um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs bewirkt einen der Erwartung entsprechenden Tieffeldshift um 9 ppm des dreifach koordinierten Bor-Atoms beim Übergang von 37a^{*} zu 39a. Das Signal des vormals tetrakoordinierten Boratoms wandert zu tiefem Feld nach $\delta^{11}\text{B}$ 25.7 ppm, ein typischer Wert für die N₃B-Gruppierung⁸). In 39c fallen aus Symmetriegründen die ursprünglich getrennten Signale (38a^{*}) zusammen.

Die, anhand der Cl-substituierten Verbindungen diskutierten Effekte, lassen sich weitgehend auf die entsprechenden bromierten Verbindungen übertragen. Lediglich 37b^{*} fällt etwas aus dem Rahmen: man beobachtet bei $\delta^{11}\text{B}$ 1.0 ppm das Signal für tetrakoordiniertes Bor mit einer ungewöhnlich großen Linienbreite von 100 Hz. Dies legt nahe, das das Molekül fluktuierendes Verhalten aufweist (vgl. Abs. 2.3.6.).

Wie die Daten der Tab. 7 und 8 zeigen, bietet sich die ¹⁴N-Resonanz als empfindliche Sonde für Änderungen am NB₂ Gerüst an. So zeigen 27, 35c, 37c, und 37a $\delta^{14}\text{N}$ -Werte um -300 ppm, dem für Aminoborane erwarteten Bereich⁸). Dies steht im Einklang mit den ¹¹B-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an diesen Systemen. Für die Gleichgewichte gemäß (2.13) und (2.15) findet man in den ¹⁴N-NMR-Spektren (Abb. 11) jeweils drei Signalgruppen.

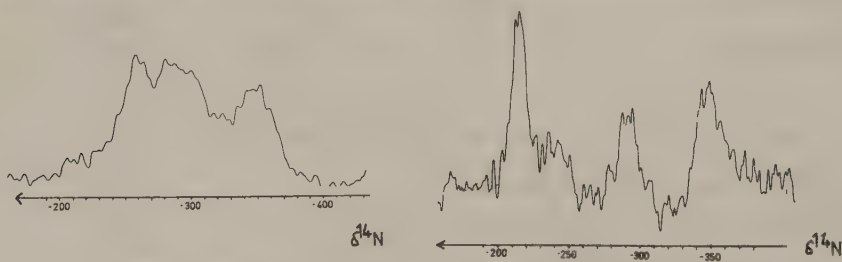


Abb. 11: ¹⁴N-NMR-Spektren von 37a und 38a in den Gleichgewichten (2.13) und (2.15)

Tabelle 8: ^{11}B -, ^{14}N -NMR - Daten der Salzverbindungen 39a - 39d

$\left[\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \text{C} \\ \text{N}^{\text{a}} \\ \text{X}-\text{B}^{\text{A}}-\text{N}^{\text{b}}-\text{B}^{\text{c}}-\text{Y} \\ \text{Me}^{\text{d}}-\text{N}^{\text{c}}-\text{Me} \end{array} \right]^{\oplus} \text{EX}_4^{\ominus}$	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)
		$h_{1/2}$ (Hz)	$h_{1/2}$ (Hz)
X = Cl; Y = NMe ₂ ; E = Al <u>39a</u>	<u>39a</u>	32.8 (260)A	- 220 (290)C
		25.7 (240)B	- 350 (450)D
X = Y = Cl; E = Al <u>39c</u>	<u>39c</u>	32.7 (220)	- 209 (240)C
			- 350 (530)D
X = Br; Y = NMe ₂ ; E = Ga <u>39b</u>	<u>39b</u>	31.6 (280)A	- 211(310)C
		24.9 (240)B	- 350 (470)D
X = Y = Br; E = Ga <u>39d</u>	<u>39d</u>	32.8 (320)	- 202 (220)C
			- 350 (510)D

Als LM dient in allen Fällen C₆D₆

Das in beiden Fällen vorhandene Signal bei $\delta^{14}\text{N}$ - 350 ppm mit relativ hoher Linienbreite wird dem Ammoniumstickstoff⁹⁾ zugeordnet. Die Resonanzen der Diborylamin - Stickstoffatome erscheinen dagegen bei tieferem Feld und besitzen eine geringere Linienbreite. In 38a* liegt das Signal des Diborylaminstickstoffs bei - 217 ppm, eine im Vergleich mit 37a* tieffeldverschobene Resonanzlage. Diese Änderung wird durch die Substitution der unkoordinierten, zur elektronischen Absättigung beitragende, Me₂N - Gruppe bewirkt.

In den bromierten Verbindungen, 37b* und 38b*, beobachtet man jeweils nur zwei Signale in den ^{14}N -NMR - Spektren (die freie Me₂N - Gruppe in 37b* kann nicht identifiziert werden, da die Signale eine große Halbwertsbreite zeigen). Wie in 37a* und 38a* sind die B₂N - Stickstoffkerne in den Vieringen 37b* und 38b*

mit $\delta^{14}\text{N}$ - 253 und - 209 ppm stark entschirmt

In den ionischen Verbindungen, 39a-d, findet man je zwei Signale in den Stickstoffresonanzspektren. In 39a und 39c werden die ^{14}N -NMR-Signale der unkoordinierten Me_2N -Gruppen nicht gefunden. Der Diborylamin-Stickstoff in diesen Systemen erfährt relativ zu den cyclischen Diborylaminen, 37a^{*}, 37b^{*}, 38a^{*} und 38b^{*} eine deutliche Entschirmung, eine Folge der im Zuge der Halogenid Abstraktion auftretenden, Umhybridisierung des Boratoms von sp^3 auf sp^2 und gleichsinniger Beanspruchung des freien Elektronenpaares am sp^2 -Stickstoffatom durch beide Ring-Boratome.

2.3.6. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Bis(amino-halogenboryl)amine und den ionischen Verbindungen 39a - 39d

Tabelle 9 liefert einen Überblick über die ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der aminosubstituierten Diborylamine. Die im Gleichgewicht miteinander vorliegenden Verbindungen, 37a, 37a^{*} und 38a, 38a^{*}, zeigen naturgemäß je zwei Signale für die tBu-Gruppen in den ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren. In den cyclischen Verbindungen liegen die $\text{N}-\underline{\text{C}}$ - bzw. $\text{N}-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ -Kerne der tBu-Gruppe deutlich zu höherem Feld im Vergleich mit den entsprechenden offenkettigen Vertretern (in den C-Kernen kommt dabei die Änderung stärker zum Ausdruck). Dies läßt auf eine Erhöhung der Elektronendichte in der tBu-Gruppe der Heterocyclen schliessen und sollte auf die Bindungswinkeldeformation am N-Atom zurückzuführen sein. Ähnliche Effekte beobachtet man bei den bromierten Verbindungen. In den Salzen 39a - 39d (vgl. Tab. 10) liegen die Verhältnisse jedoch umgekehrt. So erfahren die C-Kerne der tBu-Gruppen eine Tieffeldverschiebung im Vergleich mit den inneren Salzen 37a^{*}, 38a^{*}, 37b^{*} und 38b^{*}. Da das vormalig sp^3 -hybridisierte Bor-Atom in den ionischen Ver-

bindungen nun in der Lage ist, π -Elektronendichte aus der BN-Bindung abzuziehen, wird das σ -Bindungsgerüst offenbar in zunehmenden Maße elektronisch beansprucht. 27, 35c und 37a weisen für die Me_2N -Gruppe sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal auf, was auf eine ungehinderte Rotation um die BN-Bindungen bei RT schliessen läßt.

Tabelle 9: ^1H -, und ^{13}C -NMR-Daten der Bis(aminohalogenboryl)diborylamine

Nr.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)			$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)			
	tBu	NMe_2	NMe_2^+	$\text{N}-\underline{\text{C}}$	$\text{N}-\underline{\text{CC}}$	NMe_2	NMe_2^+
<u>27</u>	-	2.58**	-	-	-	39.21	-
<u>35c</u>	-	2.54**	-	-	-	39.34	-
<u>37c</u>	1.43	***	-	54.34	33.04	****	-
<u>37a</u>	1.43	2.97	-	54.13	33.01	39.25	-
<u>37a</u> *	1.39	2.72	2.62	49.00	31.93	39.92	43.07
<u>38a</u>	1.46	2.88/2.77	-	56.14	30.55	38.63/38.43	
<u>38a</u> *	1.36	-	2.62	51.93	30.39	-	40.97
<u>37b</u> *	1.39	-	2.78	50.3	32.5	-	45.1/39.5
<u>38b</u> *	1.40	-	2.72	52.80	30.53	-	43.20

LM für ^1H : CH_2Cl_2 , ^{13}C : C_6D_6

** in C_6D_6

*** 3.26Q / 1.06T

**** $\underline{\text{NC}}$ 42.73, $\underline{\text{NCC}}$ 14.67

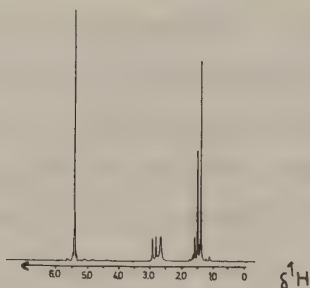


Abb. 12: ^1H - NMR - Spektrum von 38a

Die Et_2N - Gruppen in 37c erkennt man im ^1H - NMR - Spektrum ebenfalls als scharfes Triplet mit zugehörigem Quartett. Wie aus Abb. 12 hervorgeht liegt in der offenkettigen Verbindung 38a bei RT gehinderte Rotation um die BN Bindung vor. Man beobachtet für die unkoordinierte Me_2N - Gruppe je zwei Signale im ^1H - bzw. ^{13}C - NMR - Spektrum. Dies steht im Einklang mit der in Abb. 9 wiedergegebenen Grenzformeln, die nahe legen, daß in 38a zwei nahezu isolierte BN - Einheiten vorliegen⁷⁹). Die entsprechende cyclische Verbindung weist ein ungewöhnlich breites Signal (Abb. 12) für die verbrückende Me_2N - Gruppe bei RT auf, was eine schwache Donor - Akzeptor Wechselwirkungen mit der Cl_2B - Gruppe nahelegt.

Die nicht koordinierte Me_2N - Gruppe in 37a^{*}, bei der man eine Aufspaltung, aufgrund der Chiralität des tetrakoordinierten Boratoms erwarten könnte, zeigt überraschenderweise nur ein Signal sowohl in ^1H - als auch ^{13}C - NMR - Spektren. ^{11}B - und ^{13}C - Spektren bei -70° bzw. $+100^\circ\text{C}$ (vgl. Abb. 13 und 14) ermöglichen eine exakte Zuordnung der Signale, denn, wie bereits erwähnt, liegt bei -70°C nur der Heterocyclus 37a^{*} und bei 100°C zu 85% die acyclische Verbindung 37a vor (vgl. Abb. 14).

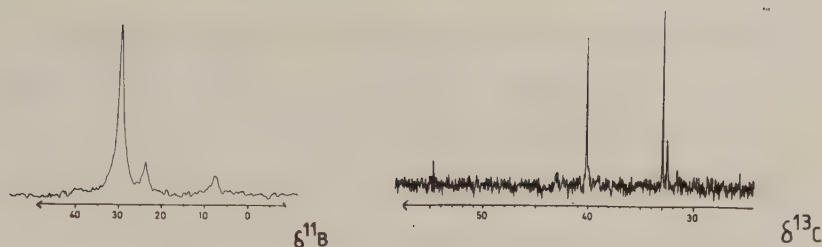


Abb. 13: ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren von 37a
bei 373 K

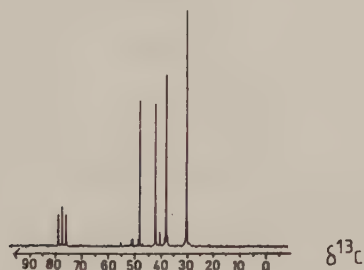


Abb. 14: ^{13}C -NMR-Spektrum von 37a bei 203 K

Tabelle 10: ^1H -, ^{13}C -NMR-Daten der Salze 39a–39d

Nr	$\delta^1\text{H}$ (ppm)				$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)		
	tBu	NMe ₂				NMe ₂	
<u>39a</u>	1.44	3.03/2.87	2.92	53.37	30.54	39.87/38.78	41.51
<u>39c</u>	1.46	–	2.97	53.35	30.26	–	41.75
<u>39b</u>	1.48	3.06/2.92	2.95	53.82	31.52	40.25/39.19	42.20
<u>39d</u>	1.53	–	3.01	–	–	–	–

Als LM dient im Falle der AlCl_4 -Salze, $^1\text{H}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die GaBr_4 -Salze werden in CH_2Br_2 vermessen

An das erstaunliche Verhalten der Me_2N -Gruppe in $\underline{37a}^*$ knüpft $\underline{37b}^*$ an. Hier liegt im ^1H -NMR-Spektrum für beide Me_2N -Gruppen nur ein einziges, extrem breites, im ^{13}C -Spektrum jedoch zwei breite Signale vor. Diese Beobachtungen legen fluktuierendes Verhalten von $\underline{37b}^*$ im Sinne von Abb. 15 nahe.

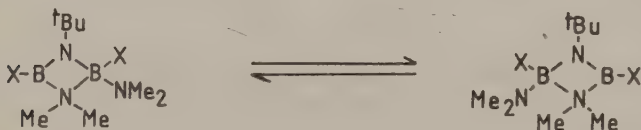


Abb. 15

In den cyclischen Salzen tauchen die unverbrückten Me_2N -Gruppen von $\underline{39a}$ und $\underline{39b}$ in den ^1H - und ^{13}C -Spektren in zwei getrennten scharfen Signalen auf, übereinstimmend mit einer Nichtäquivalenz der Methylprotonen. Ferner erfahren die ^1H - und ^{13}C -Kerne der verbrückenden Me_2N -Gruppen einen Abschirmungsgewinn von $\Delta^1\text{H}$ 0.1–0.2 ppm bzw. eine Entschirmung von $\Delta^{13}\text{C}$ 2–3 ppm im Vergleich zu den entsprechenden offenkettigen Verbindungen.

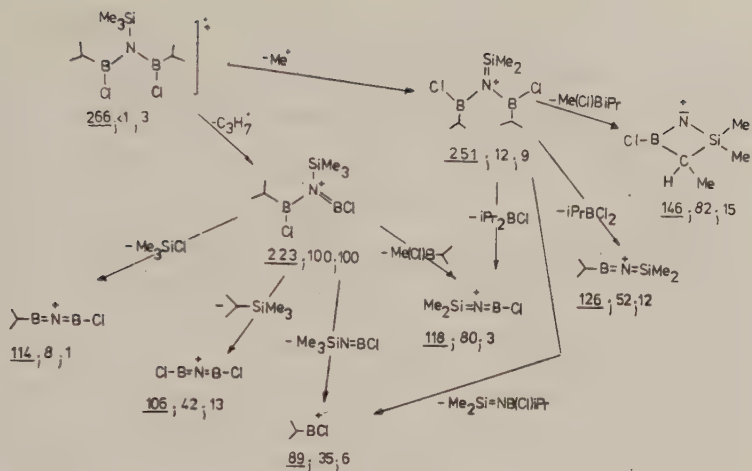
2.4 Vergleichende massenspektrometrische Untersuchungen an funktionell substituierten Diborylaminen

Funktionell substituierte Diborylamine, insbesondere solche mit Me_3Si -Substituenten am Stickstoffatom sind zum Teil massenspektrometrisch untersucht worden (21)38). Die im Folgenden aufgeführten Fragmentierungsschemata 4 bis 9 stellen, unter Zugrundelegung bereits bekannter Ergebnisse, die nach unserer Auffassung wahrscheinlichsten Zerfallswege der Verbindungen 33c - e, 37a,b und 38a dar.

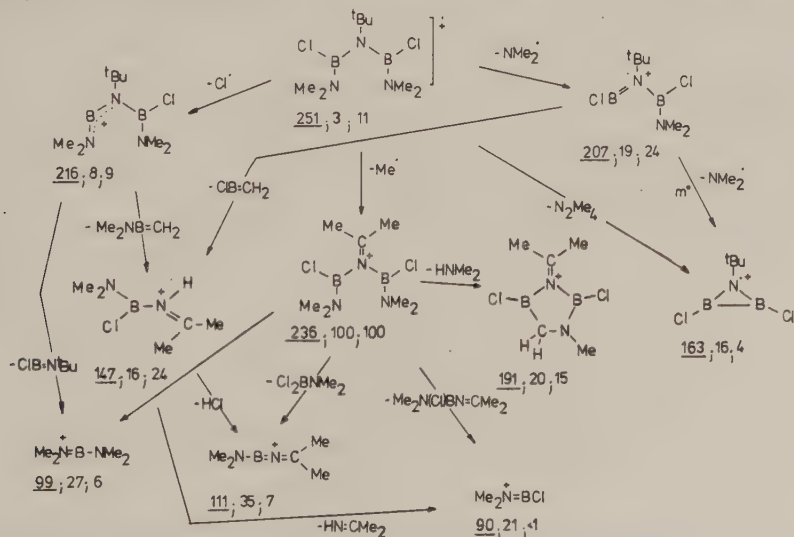
Im Primärschritt erfolgt in allen Fällen zunächst die Eliminierung eines Methylradikals aus der tBu-Gruppe. Die daraus resultierenden Kationen besitzen, wie die entsprechenden Molekül-Ionen für 33c, 33d, 33e, und 37b nur eine geringe Auftretswahrscheinlichkeit, denn sie zerfallen unter nachfolgender Abspaltung von Neutralteilchen wie Br_2BNMe_2 , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$, iPrBCl_2 , iPr_2BCl und $\text{R(X)B-N}=\text{CMe}_2$ in vergleichsweise stabilere Kationen. In 37a und 38a übernimmt dagegen das (M - 15)- Bruchstück die Rolle des Basispeaks, sowohl bei 15 als auch bei 70 eV Ionisierungsenergie. Der Grund hierfür könnte der elektronisch stabilisierende Einfluß der Me_2N -Gruppen sein.

Auffällig ist die Bildung der Kationen des Typs $[\text{R(X)B-N(H)=CMe}_2]^+$ mit hoher Intensität in allen Fällen außer 33e. Diese Bruchstücke können sich faktisch nur aus Fragmenten mit intakter tBu-Gruppe bilden, und zwar unter Abspaltung von Neutralteilchen wie $\text{X-B}=\text{CH}_2$. Details dieser Fragmentierung sind jedoch noch unklar. Die Tatsache, daß die Bildung H-substituierter Kationen im Falle der N-silylierten Verbindung 33e unterbleibt, könnte auf die gegenüber der C-N- und C-C- längeren Si-N- und Si-C- Bindungen zurückgehen.

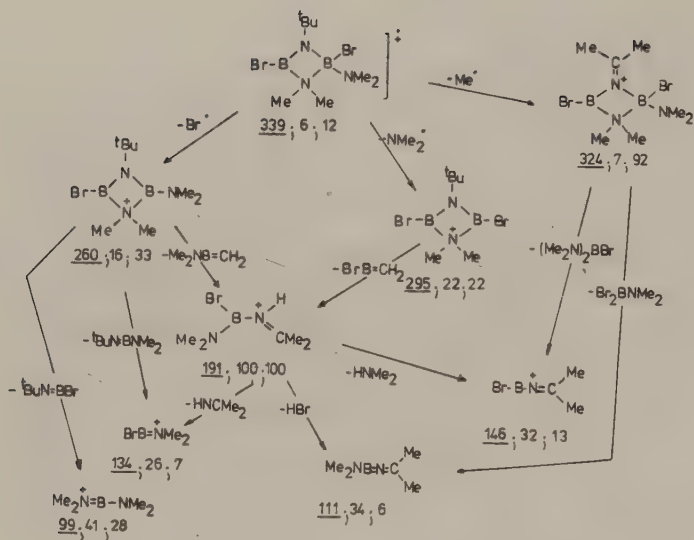
Die Abspaltung von C_3H_7 -Radikalen aus den Mutterionen in 33d und 33e kann als sterische Entlastung gewertet werden. Die dabei entstehenden Kationen übernehmen in beiden Fällen die Funktion des Basispeaks. Die darauffolgende Eliminierung von tBu-C(H)Me_2 bzw. $\text{Me}_3\text{Si-C(H)Me}_2$ wird gestützt durch das



Schema 6: Massenspektrometrische Fragmentierung von **33e** (m/e ; rel. Intensität bei 70; und 15 eV, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl , und ^{29}Si)



Schema 7: Massenspektrometrische Fragmentierung von **37a** (m/e ; rel. Intensität bei 70; und 15 eV, bez. auf ^{11}B und ^{35}Cl)



Schema 8: Massenspektrometrische Fragmentierung von von 37b (m/e; rel. Intensität bei 70; und 15 eV, bez. auf ^{11}B und ^{79}Br)



Schema 9: Massenspektrometrische Fragmentierung von von 38a (m/e; rel. Intensität bei 70; und 15 eV, bez. auf ^{11}B und ^{35}Cl)

Auftreten entsprechender stabilisierten Kationen des Typs $[\text{tBu} - \text{CMe}_2^+]$.

Das Auftreten von Fragmentationen des Typs $[\text{Me}_2\text{C} = \text{N} = \text{B} - \text{R}^+]$ wird in allen Fällen, ähnlich wie bei den N-silylierten Verbindungen²¹⁾³⁸⁾ beobachtet. Sie entstehen bevorzugt aus den (M - 15) - Kationen und zwar durch Eliminierung von R_2BX oder RBX_2 ($\text{R} = \text{iPr, Et, NMe}_2$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$).

Der bereits erwähnte stabilisierende Effekt der Me_2N - Gruppe wirkt sich naturgemäß auf die Auftretswahrscheinlichkeit der Molekülpeaks in 37a, 37b, und 38a aus. Sie erscheinen mit 11, 12, bzw. 3% im 15 eV Spektrum. Diese Beobachtungen decken sich mit dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen. So zeigen sie beispielsweise im Vergleich mit den alkyl/halogen - substituierten Vertretern eine wesentlich höhere thermische Stabilität. Jedoch wird bei der Fragmentierung 38a kein Verlust der Me_2N - Gruppe beobachtet, im Gegensatz zu 37a und 37b, denn diese Gruppierung ist, wie ^1H - NMR - spektroskopische Untersuchungen zeigen, Teil eines starken BN - Bindungssystems.

2.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an funktionell substituierten Diborylaminen

In der Literatur finden sich vergleichsweise wenig Daten für IR - Absorptionen von Diborylaminen. Vahrenkamp¹⁶⁾ beobachtete für $\nu_{as}NB_2$ eine Bande bei 1450 cm^{-1} und ν_sNB_2 1250 cm^{-1} für $(Me_2B)_2NH$. Für $(tBu_2B)_2NH$ und $tmpB(F)N(H)BtBu_2$ wurden Spektren publiziert⁵²⁾. Die untersuchten Diborylamine zeigen eine Vielzahl an Banden, daher ist eine gesicherte Zuordnung häufig nicht möglich. IR - Banden von Diborylaminen des Typs $(Cl_2B)_2N - SiMe_xCl_{(3-x)}$ wurden tabellarisch wiedergegeben³⁸⁾. In Abb. 16 - 18 werden einige ausgewählte IR - Spektren der hier untersuchten Diborylamine abgebildet. Ein markanter Unterschied zwischen den Spektren des zum Teil als cyclischen Diborylamin vorliegenden 37a und des nichtcyclischen 37c ist ersichtlich. Denkbar ist, daß 37a in festen Zustand nur in cyclischer Form vorliegt, was den Unterschied zu 37c erklären würde. Die durch $AlCl_3$ - Einwirkung entstandene Salze 39a und 39c zeigen erwartungsgemäß die Al - Cl - Valenzschwingung bei 480 cm^{-1} für das Tetrachloroaluminat Anion⁸⁶⁾. Die C - H Valenzschwingungen in diesen Verbindungen spalten im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen auf und zwar findet man bei 3150 cm^{-1} eine neue Bande. Die Bandenarmut im Schwingungsspektrum von 39c ist vereinbar mit der insgesamt höheren Symmetrie (C_2), verglichen mit den Edukten oder 39a. Die Ga - Br - Valenzschwingung des $GaBr_4^-$ Ions in 39b und 39d findet man bei 270 cm^{-1} ⁸⁶⁾. Zuordnungen der B - N - oder B - Halogen - Valenzschwingungen sind aufgrund der Vielzahl an Banden in den entsprechenden Bereichen ($1400 - 1600\text{ cm}^{-1}$, $800 - 900\text{ cm}^{-1}$) nicht zweifelsfrei zu treffen.

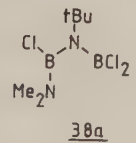
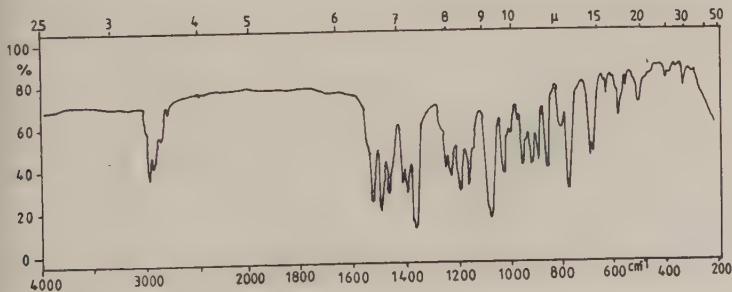
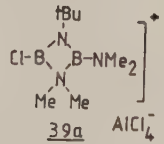
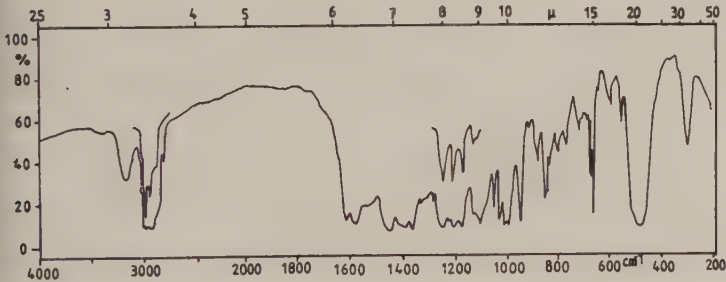
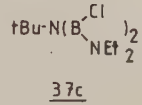
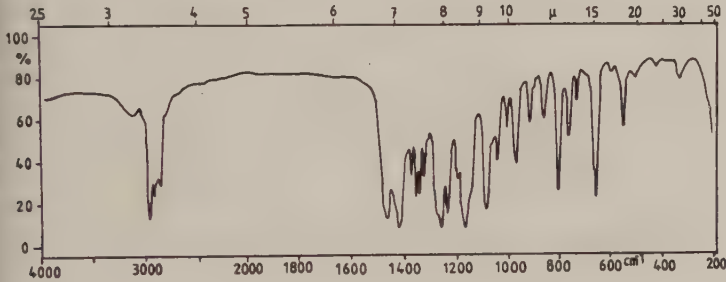
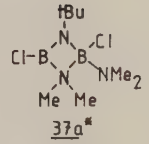
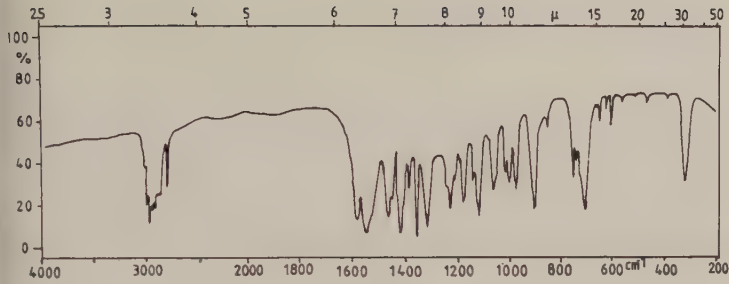


Abb. 16: IR - Spektren einiger Diborylamine

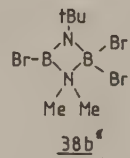
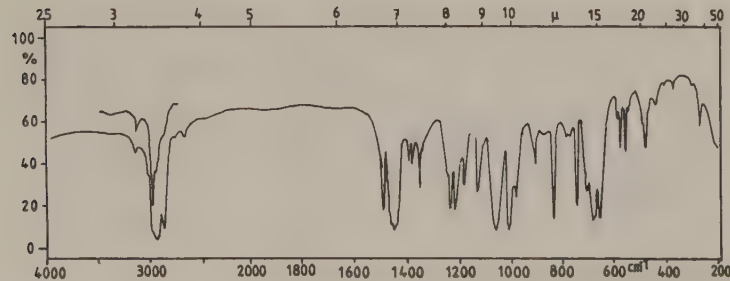
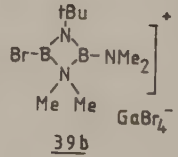
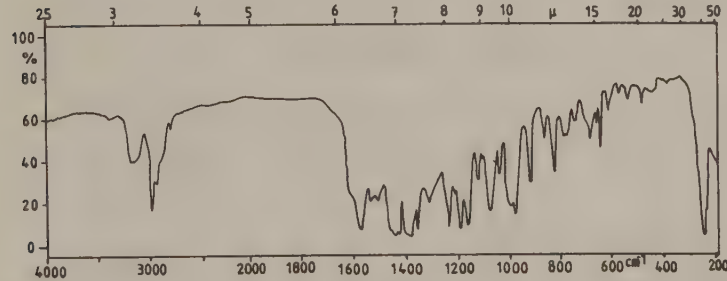
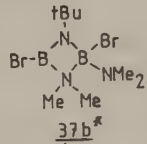
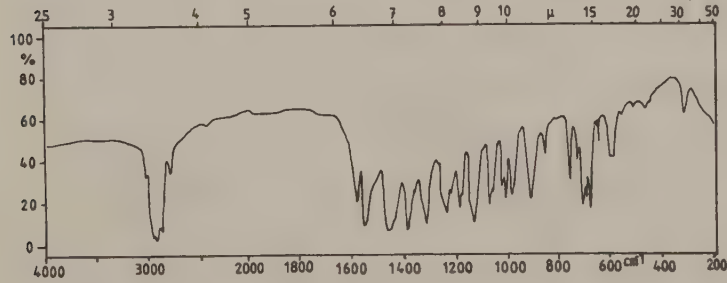
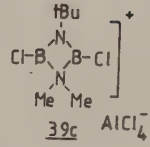
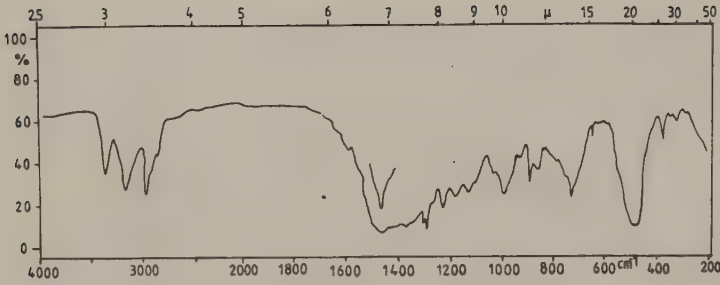


Abb. 17: IR - Spektren weiterer Diborylamine

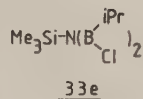
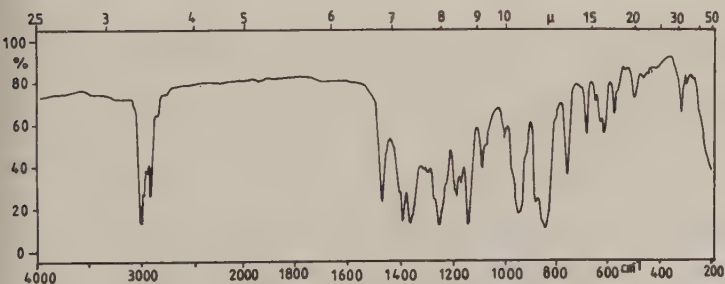
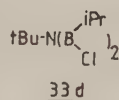
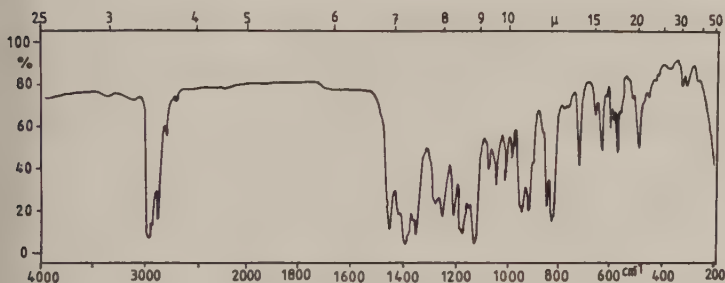
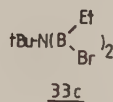
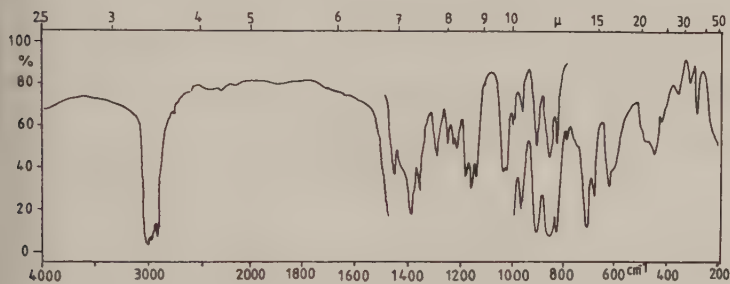
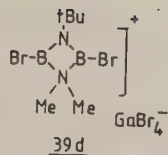
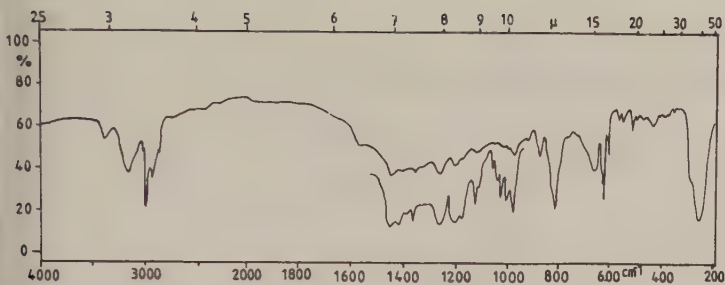
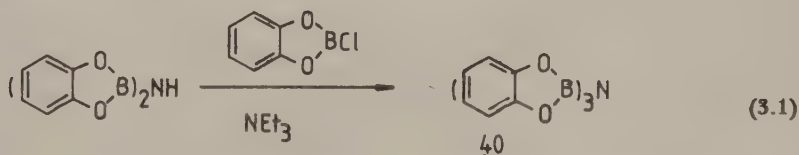


Abb. 18: IR - Spektren weiterer Diborylamine

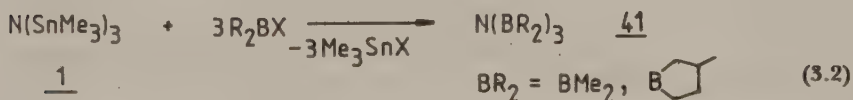
FUNKTIONELL SUBSTITUIERTE TRIBORYLAMINE

3.1. EINLEITUNG

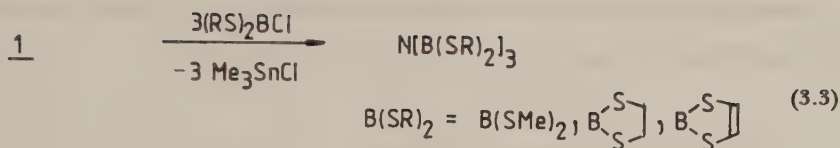
Nach der Darstellung des Tris(benzodioxaborolanyl)amins 40 gemäß (3.1) durch Lappert¹⁷⁾ 1964 gab es über viele Jahre hinweg keine weiteren Untersuchungen an Triborylaminen.



Versuche weitere Triborylamine durch die Silazanspaltung von Tris(trimethylsilyl)-amin mit Borhalogeniden darzustellen, scheiterten²⁰⁾²¹⁾. Erst durch die dreimalige Stannanzspaltung von dem, im Vergleich mit $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$, wesentlich basischeren $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ mit Borhalogeniden gelang Storch und Nöth¹⁸⁾³¹⁾, die Synthese der ersten peralkylierten Triborylamine 41 nach (3.2).



Eine Reindarstellung von $\text{N}(\text{BMe}_2)_3$ schien, wegen der ähnlichen Flüchtigkeiten von Haupt- und Nebenprodukten, nicht möglich. Unerwartet war die hohe thermische Stabilität ($>150^\circ\text{C}$) dieses Triborylamins, denn die peralkylierte Diborylamine zerfallen bereits bei 120°C in die thermodynamisch beständigeren Borazine¹⁶⁾. In Analogie zu (3.2) gelangen auch die Synthesen von drei kristallinen schwefelsubstituierten Triborylaminen gemäß (3.3), deren Strukturen röntgenstrukturanalytisch bestimmt wurden¹⁵⁾.



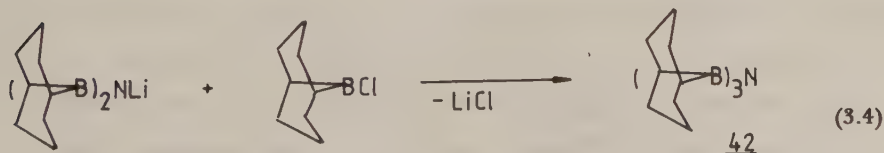
Dabei ergab sich, daß a.) die mittlere BN – Bindungslänge in den Triborylaminen um 2 pm länger als in Diborylaminen ¹⁴⁾ ist, b.) eine der drei Borylgruppen stark gegen die NB₂ – Ebene des Diborylamingerüsts (Abb. 19) verdreht ist.



Abb.19: Strukturmodell für N[B(SR)₂]₃

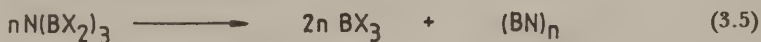
Dies hat zur Folge, daß die orthogonal stehende Gruppe einen um 3 pm längeren BN – Bindungsabstand als in der Diborylamin – Einheit aufweist.

Köster und Seidel¹⁹⁾ nutzten die nukleophile Substitution nach (3.4) zur Darstellung des Tris(9 – borabicyclo[3.3.1]nonanyl)amins 42.



Diese und die von Lappert¹⁷⁾ gewählten Bedingungen zur Darstellung von Triborylaminen beschränkten sich naturgemäß auf nicht funktionell substituierte, cyclische und thermisch stabile Vertreter dieser Substanzklasse.

Perhalogenierten Triborylaminen wurden geringe Existenzchancen eingeräumt¹⁷⁾; sie galten als instabile Zwischenstufen und sie sollten sich nach (3.5) in BX_3 und polymeres $(\text{BN})_n$ zersetzen.



An Versuchen, halogenierte Triborylamine zu synthetisieren hat es nicht gefehlt. Umsetzungen von BCl_3 mit aktivem Stickstoff⁸²⁾ sowie von BF_3 mit Li_3N ⁸³⁾ führten nicht zu $\text{N}(\text{BX}_2)_3$. Andererseits wurde geäußert, daß $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ stabil sein⁸⁴⁾ und D_{3h} -Symmetrie (vgl. Abb. 20), wegen des geringen Raumbedarfs der Fluoratome, aufweisen sollte.

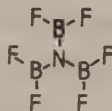


Abb. 20: $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ (mit D_{3h} -Symmetrie)

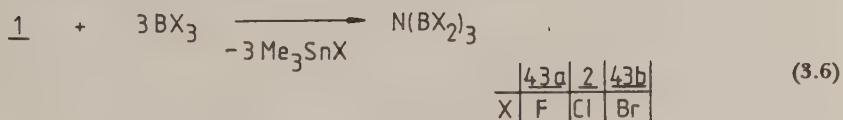
Als weiterer Grund für die Stabilität wurde die Delokalisierung von Elektronendichte über ausgeprägte $\text{B}-\text{N}$ - bzw. $\text{B}-\text{F}-\pi$ -Bindungen angegeben. Erst 1979 gelang es Storch und Nöth²³⁾ über die inzwischen bewährte Stannazanspaltung ausgehend von $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ nach (3) (vgl. S.3) und Bortrichlorid, Tris-(dichlorboryl)amin 2 zu synthetisieren. Wegen ähnlicher Flüchtigkeiten von $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ und gebildetem Me_3SnCl bereitete die Isolierung eines nebenproduktfreien 2, Schwierigkeiten. $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ erwies sich als eine Verbindung bemerkenswert hoher thermischer Stabilität ($<170^\circ\text{C}$).

Aufschluß über die thermische Stabilität funktionell substituierter Triborylamine sollten systematische Untersuchungen durch sukzessive Einführung von π -Elektronendichte liefernden Substituenten sowie von sterisch anspruchsvollen Resten an den Boratomen liefern.

3.2 DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON PERHALOGENIERTEN TRIBORYLAMINEN

3.2.1. Synthese durch Stannazanspaltung mit Borhalogeniden

Die Darstellung von perhalogenierten Triborylaminen ist nicht für alle Fälle von X gemäß (3.6) möglich.



So reagiert BCl_3 laut ^{11}B -NMR-spektroskopischer Reaktionsverfolgung quantitativ bis -20°C nach (3.6) ab, jedoch liefert BBr_3 aufgrund der hohen Reaktivität der B-Br-Bindung nur 20% an Triborylamin 43b, da sich seine Vorstufe $\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ schneller zersetzt, als mit weiterem BBr_3 unter Stannazan-

spaltung zu reagieren. Wie in Abs. 1.1.2. bereits beschrieben, zerfallen solche reaktiven Vorstufen unter intermolekularer Stannazanspaltung in nicht flüchtige BN-Verbindungen. Für Fluor als Substituent X spielt die Bildungstendenz des polymeren Me_3SnF ⁸⁷⁾ eine große Rolle im Zusammenhang mit der Darstellung von $\text{N}(\text{BF}_2)_3$. Es kommt vor allem zur Bildung der Additionsverbindung von BF_3 und Me_3SnF ⁸⁵⁾, die sich dem weiteren Reaktionsgeschehen entzieht. Im Falle des Bortriiodids entscheidet die hohe Reaktivität der B-I-Bindung, die zu unkontrollierten Reaktionen führt, über den Reaktionsverlauf. Somit lassen sich $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ und $\text{N}(\text{BI}_2)_3$ auf diesem Wege nicht erhalten.

Um das in Abs. 3.1. erwähnte Trennungsproblem zu lösen wurde $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ mit einem großen Überschuß an BCl_3 umgesetzt, um das gebildete Me_3SnCl dadurch in das schwerer flüchtige und nicht mehr alkylierend wirkende Me_2SnCl_2 nach (3.7) zu überführen⁸⁸⁾. Es stellte sich jedoch heraus, daß diese Reaktion bei 40°C nicht vollständig erfolgt.

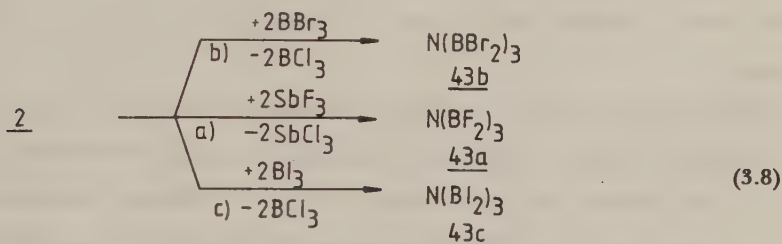


Der Ersatz von $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ 1 durch $\text{N}(\text{SnEt}_3)_3$, um zu größeren Flüchtigkeitsunterschieden zu kommen, bringt keine Verbesserung für die Reindarstellung von 2.

Bei exakter Einhaltung der Versuchsvorschrift insbesondere durch Abfiltrieren von Me_3SnCl bei -78°C, ist 2 in ca. 75% Ausbeute, verunreinigt mit ca. 10% Me_3SnCl , zu gewinnen. Durch Umkondensieren wird 2 praktisch frei von Me_3SnCl in insgesamt 45% Ausbeute erhalten.

3.2.2. Darstellung perhalogenierter Triborylamine durch Umhalogenierung

Das gemäß (3.6) erhaltene $N(\text{BCl}_2)_3$ 2 kann nach den Gleichungen (3.8) mit SbF_3 bzw. BBr_3 erfolgreich umhalogeniert werden⁸⁹⁾.



Die Reaktion (3.8a) überführt $N(\text{BCl}_2)_3$ in $N(\text{BF}_2)_3$, wobei es unter heterogener Bedingung in ca. 50% Ausbeute isoliert werden kann. Ferner entsteht auch BF_3 , vermutlich über eine BN-Spaltung durch die Lewisäuren SbCl_3 und SbF_3 .

SbF_5 in Perfluorhexan als Lösungsvermittler liefert bei der Einwirkung auf 2 bei -70°C hauptsächlich BF_3 . Die extrem hohe Reaktivität der Lewisäure SbF_5 , wie aus der Literatur bekannt⁹⁰⁾, führt zu schwer steuerbaren Reaktionen. NaF , ZnF_2 und CsF reagieren dagegen mit 2 bis 60°C in Toluol nicht.

Das schrittweise Erwärmen von 2 in überschüssigem BBr_3 unter ständigem Abdestillieren der gemischten Borhalogenide $\text{Br}_x\text{BCl}_{3-x}$ aus der Reaktionslösung ermöglicht einen quantitativen Chlor/Brom-Austausch. Die Triebkraft der Reaktion liegt in der Bildung leicht flüchtiger Borhalogenide, insbesondere von BCl_3 . Die Untersuchung der Reaktion (3.8b) mit ^{10}B -markierten BBr_3 zeigt, daß nur Halogenatome, nicht jedoch die Boratome ausgetauscht werden⁹¹⁾. Der quantitative Halogenaustausch läßt sich mittels der Massenspektrometrie feststellen, denn die unterschiedliche Isotopenverteilungen der Elemente Brom und Chlor liefern

jeweils verschiedene Gesamtmuster (vgl. 3.2.5.).

Das Versagen einer Periodisierung von $N(BCl_2)_3$ durch BI_3 führen wir darauf zurück, daß mit steigendem Iod - Anteil in den Produkten $NB_3Cl_{6-n}I_n$ der elektrophile Angriff von BI_3 an den verbleibenden Cl - Atomen sterisch behindert wird. Dies macht zugleich verständlich, weshalb der Halogenaustausch von $N(BCl_2)_3$ mit BBr_3 ohne Schwierigkeiten möglich ist, obgleich auch hier der Ersatz des letzten Chloratoms durch Br, alleine schon aus statistischen Gründen, langsam erfolgt.

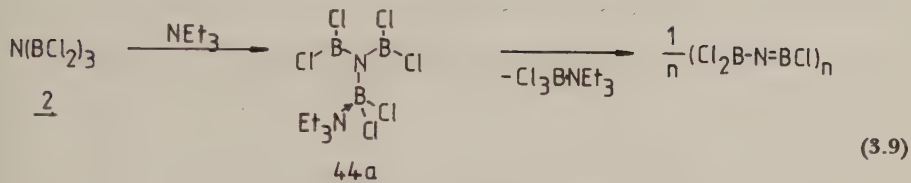
Während 43a bei $30^\circ C/600 \text{ Torr}$ in die Gasphase geht und bei $100^\circ C$ in Toluollösung unter BF_3 Entwicklung zerfällt, destillieren 2 und 43b bei $20^\circ C$ bzw. $55^\circ C$ im ÖV und überstehen längeres Erwärmen bei $150^\circ C$ in Substanz unersetzt. Die im Vergleich mit 2 und 43b deutlich größere Labilität von 43a dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Stickstoff - Atom und die Boratome in 43a sterisch weit weniger abgeschirmt sind als in 2 und 43b.

3.2.3. Reaktionen der perhalogenierten Triborylamine

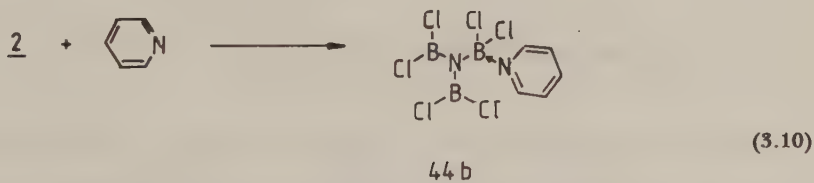
3.2.3.1. Umsetzung mit Aminen

2 zersetzt sich unter der katalytischen Einwirkung von Lewis - Säuren wie $GaCl_3$, und WCl_6 oder $TiCl_4$ unter BCl_3 - Abspaltung in nicht charakterisierte, höhermolekulare Verbindungen, die jedoch noch reaktive B - Cl - Bindungen enthalten⁸⁸⁾. Es stellte sich deshalb die Frage, inwieweit $N(BCl_2)_3$, ähnlich wie BCl_3 , mit Aminen reagiert und ob ferner ein Substituentenaustausch unter Erhalt des NB_3 - Gerüsts möglich ist. Eine äquimolare Menge an Triethylamin reagiert mit $N(BCl_2)_3$ unter Bildung des Addukts $N(BCl_2)_3NEt_3$ 44a, welches sich oberhalb von $0^\circ C$ laut ^{11}B - NMR - spektroskopischen Untersuchungen zersetzt. Folgender

Mechanismus wäre dafür denkbar:



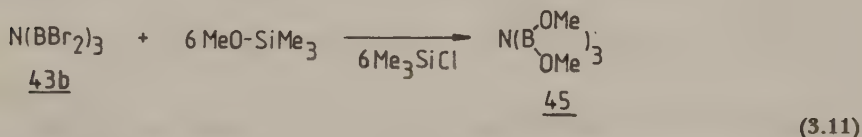
Da das borylierte Borazin 30d (vgl. Kap. 4) nicht entsteht, sondern nicht-flüchtige Produkte, die sich einer NMR-spektroskopischen Untersuchung durch Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln entziehen, ist anzunehmen, daß der Reaktionsverlauf unkontrollierter Art ist. Mit Pyridin läßt sich dagegen ein bei RT stabiles 1:1-Addukt 44b, das sich nach (3.10) bildet, isolieren. Dieses zerfällt bei 60°C mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 60\text{h}$ in $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{Pyridin}$. Die außerdem entstehenden Produkte sind nicht charakterisiert.



Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß a) die Addition von 1 Mol Base an einem der Boratome in 2 eine Stabilitätsabnahme hervorruft, Folge einer geschwächten BN-Bindung der Cl_2BPy -Gruppe zum zentralen Stickstoff und, daß b) uneinheitliche und hochmolekulare Zersetzungsprodukte, wie auch frühere Untersuchungen zeigen⁸⁸⁾ anfallen (NMR Daten von 44b werden in 3.4.3. diskutiert).

3.2.3.2. Reaktion von $N(BBr_2)_3$ mit $MeOSiMe_3$

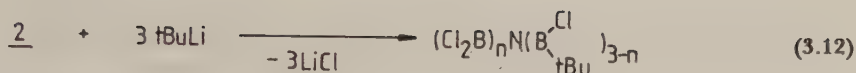
43b reagiert bereitwillig mit Methoxytrimethylsilan unter $0^\circ C$ und unter quantitativer Siloxanspaltung zu dem Permethoxylierten Derivat, 45, im Sinne von Gl. (3.11).



Dieses läßt sich im Gegensatz zu $Me_2NB(OMe)_2$, welches diproportioniert⁷⁾, unersetzt im ÖV destillieren. In Substanz zerfällt es jedoch unter $B(OMe)_3$ -Abspaltung ab $50^\circ C$. Dieses Verhalten lehnt sich an das des $N(BF_2)_3$ an, eine Folge der in diesen Systemen höheren Basizität des NB_3 -Stickstoffs.

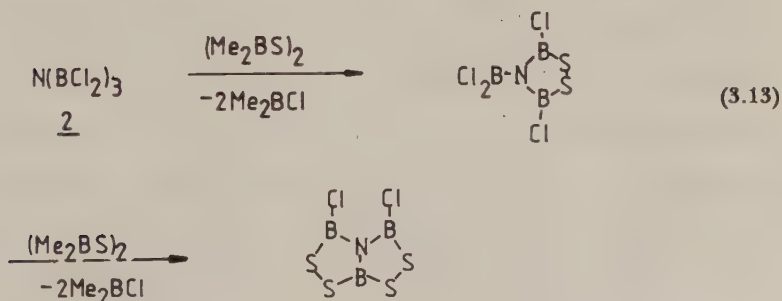
3.2.3.3. Umsetzungen von $N(BCl_2)_3$ mit $tBuLi$

2 reagiert mit 3 Moläquivalenten $tBuLi$ bereits unterhalb von $-78^\circ C$ nach (3.12). Die ^{11}B -Resonanz mit Signalen bei -9.3 , 86.3 , 54.2 und 63.2 ppm zeigt die Bildung von mono- und dialkylierten Triborylaminen und nicht, wie erwartet, ausschliesslich $N[B(Cl)tBu]_3$. Die Tatsache, daß bei dieser Reaktion außerdem Tri(tert.-butyl)boran und tetrakoordinierte Borverbindungen entstehen, legt nahe, daß unter den gewählten Bedingungen die starke Carbanionbase nicht nur $B-Cl$ -Bindungen von 2, sondern in Konkurrenz dazu auch die BN -Bindung spaltet.



3.2.3.4. Reaktionen zum Aufbau von Heterocyclen

$\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ eignet sich aufgrund der hohen Funktionalität an den Bor-Atomen zum Einbau der NB_3 -Einheit in ein Heterocyclen-Gerüst. Reaktionen von 2 mit Bis(dimethylboryl)disulfan erlauben nach (3.13) einen schrittweisen Aufbau kondensierter Heterocyclen⁶⁶.



3.2.4. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die Ergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen finden sich in Tab. 11 zusammen mit NMR - Daten einiger Vergleichsverbindungen.

Tab.11 Kernresonanzspektroskopische Daten von Tris(dihalogenboryl)aminen und einigen Aminodihalogenboranen

Verb	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm)
$\text{N}(\text{BF}_2)_3$	<u>43a</u>	17.7	- 317	- 105.6
$\text{N}(\text{BCl}_2)_3$	<u>2</u>	40.0	- 218	-
$\text{N}(\text{BBr}_2)_3$	<u>43b</u>	37.1	- 196	-
$\text{N}(\text{BMe}_2)_3$	<u>46b</u> ¹⁸⁾	61.5	- 185	-
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{N}(\text{BCl}_2)_2$	23)	39.2	- 242	-
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N} - \text{BCl}_2$	45)	36.0	-	-
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N} - \text{BF}_2$	45)	17.5	-	- 102.9
$\text{iPr}_2\text{N} - \text{BF}_2$	9)	17.2	- 295	- 119.9
$\text{iPr}_2\text{N} - \text{BCl}_2$	92)	30.3	- 237	-
$\text{iPr}_2\text{N} - \text{BBr}_2$	92)	25.3	-	-

Die $\delta^{11}\text{B}$ - Werte der drei perhalogenierten Triborylamine entsprechen dreifach koordiniertem Bor. Bis - 50°C beobachtet man für 43a keine Aufspaltung des ^{11}B - oder ^{19}F - NMR - Signals d.h. die F_2B - Gruppen bleiben magnetisch äquivalent⁹³⁾. Ein Vergleich der ^{11}B - chemischen Verschiebungen von $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N} - \text{BF}_2$ und $\text{iPr}_2\text{N} - \text{BF}_2$ zeigt, daß die Abschirmung des Borkerns in diesen F_2B - Gruppen fast unabhängig von den Substituenten am N - Atom ist.

Der π -Fluor-Effekt⁹⁴⁾ dürfte wie der Vergleich mit den entsprechenden Cl- und Br-substituierten Vertretern zeigt für die höhere Abschirmung am Bor verantwortlich sein.

Im Gegensatz zu den Fluorverbindungen ist der Bor-Kern im Tris(dichlorboryl)-amin verglichen mit iPr_2N-BCl_2 um 9.7 ppm entschirmt. In der Br-Reihe beträgt der Abschirmungsverlust sogar 11.8 ppm. Da in einer Reihe vergleichbarer Verbindungen $\delta^{11}B$ der Ladungsdichte $q\pi$ am Bor proportional ist⁹⁵⁾, kann man schliessen, daß die $(BN)\pi$ -Bindungen in $N(BCl_2)_3$ stärker ausgeprägt sind als in $N(BBr_2)_3$.

Berücksichtigt man die van-der-Waals-Radien von Fluor, Chlör, und Brom, so zeigen Modellbetrachtungen, daß $N(BF_2)_3$ D_{3h} -Symmetrie annehmen kann, während bei $N(BCl_2)_3$ und $N(BBr_2)_3$ eine Verdrillung der X_2B -Gruppe von 45° bzw. 70° gegen die B_3N -Ebene erforderlich ist.

Nach diesen Strukturvorschlägen liegen in $N(BF_2)_3$ optimale Verhältnisse für $BN-\pi$ -Bindungen vor, was zu einer erheblichen Entschirmung des N-Kerns führen sollte. Tatsächlich liegt aber die ^{14}N -Resonanz in 43a bei hohem Feld. Wir erklären dies ebenfalls mit dem π -Fluor-Effekt, der zu einer erhöhten Polarität der B-N Bindungen führt, wodurch die $n-\pi^*$ Übergänge gegenüber den $\sigma-\pi$ Übergängen energetisch günstiger werden⁹⁴⁾. Die Fähigkeit der borständigen Substituenten π -Bindungen einzugehen, sollte somit ein Hauptkriterium für die Lage der ^{14}N -NMR-Signale in Triborylaminen $N(BX_2)_3$ sein, denn die Abschirmung des N-Kerns nimmt in der Reihe mit $X = F > Cl > Br > Me$ ab.

3.2.5. Massenspektrometrische Untersuchungen an perhalogenierten Triborylaminen.

Charakteristisch für die Verbindungen 2, 43b, und 43a ist, daß stets das Molekül-Ion auftritt. Metastabile Ionen werden nicht beobachtet, daher basieren die Vorschläge zur Fragmentierung auf Zuordnungen, die beim massenspektrometrischen Abbau anderer Dihalogenborane getroffen wurden. Schema 10 zeigt beispielhaft die Zerfallswege von 2.

Der Hauptzerfall des $N(BCl_2)_3^+$ -Ions (vgl Abb. 21a) führt unter Verlust eines Cl-Atoms zu einem resonanzstabilisierten Kation $NB_3Cl_5^+$ (Basispeak bei 15 eV). Unter BCl_3 -Verlust geht dieses in ein Bis(chlorborandiyl)iminium-Ion über (Basispeak bei 70 eV), für das man eine lineare Struktur erwarten kann. Ein zweiter Zerfallsweg setzt vom M^+ ein und führt unter Abspaltung des $N(BCl_2)_2$ -Radikals zum Cl_2B -Kation, das allerdings auch aus dem $(Cl_2B)_2NBCl^+$ Kation entstehen könnte. Dieses zerfällt dabei unter Abgabe von [(Dichlorboryl)imino]borchlorid, $Cl_2B-N=B-Cl$, einem in der Gasphase stabilen Teilchen.

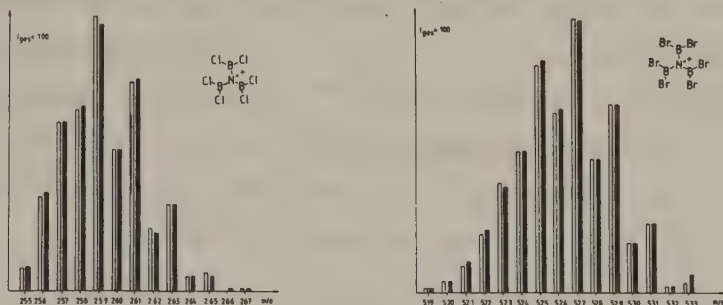


Abb 21: Vergleich von gefundener (■) und berechneter (□) Isotopenmuster der Molekülionen von 2 und 43b nach MASFIT¹⁰⁴).

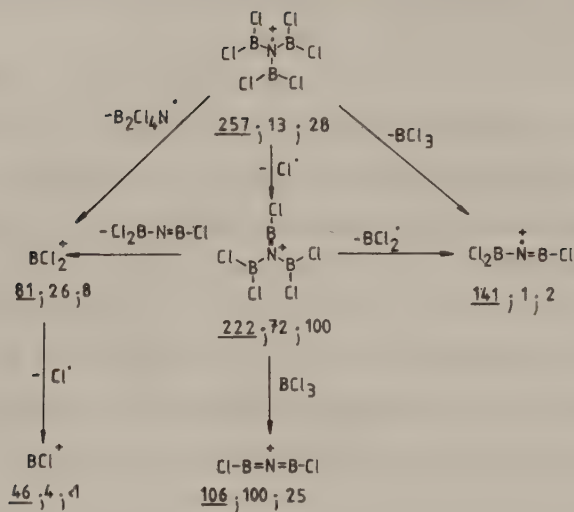
Auf welchem Wege sich das davon abgeleitete B_2Cl_3N -Kation bildet, das ohnehin nur in untergeordnetem Maße beobachtbar ist, muß offen bleiben. Der BCl_3 -

Abspaltung aus M^+ dürfte hierfür die größte Wahrscheinlichkeit zukommen.

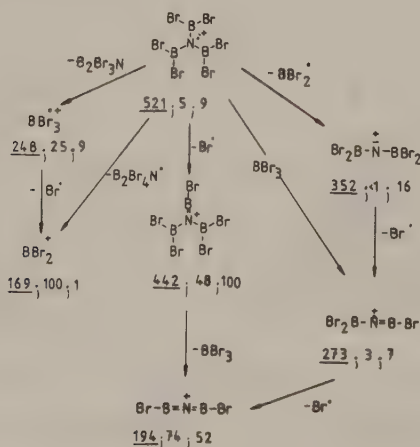
Der Hauptzerfallsweg von $N(BBr_2)_3$ (Schema 11) entspricht dem des Chlor-Derivats; jedoch unterscheidet sich sein massenspektrometrischer Zerfall in zwei wesentlichen Punkten von 2:

a) durch die vollständige Reihe der Ionen $(BBr_{3-n})^+$ ($n = 1, 2$), d.h. ausgehend von M^+ wird das Iminoboran $Br_2B-N=BBr$ eliminiert und BBr_3^+ gebildet, das weiter fragmentiert, und

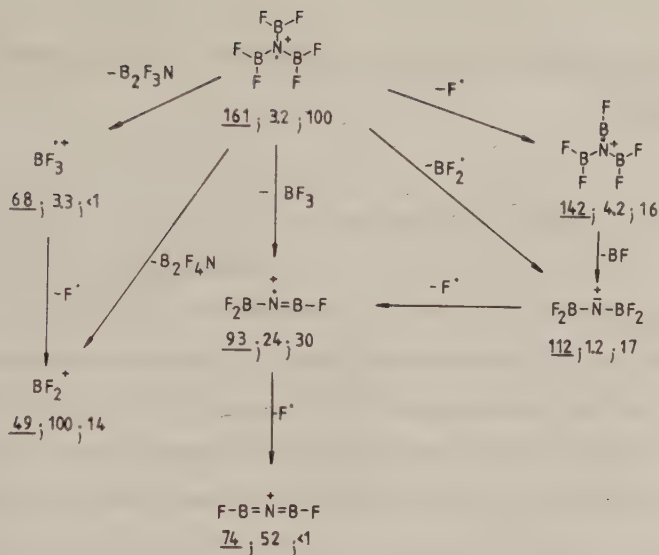
b) durch Abspaltung des BBr_2 -Radikals aus M^+ . Da BBr_2^+ auf zwei verschiedenen Wegen entstehen kann, wird verständlich, warum es im 70 eV-Spektrum zum Basispeak wird. Generell gilt, daß beim massenspektrometrischen Abbau von Bortrihalogeniden das BX_2 -Radikal-Kation als Basispeak auftritt.



Schema 10: Massenspektrometrischer Abbau von **2** (m/e; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl)



Schema 11: Massenspektrometrische Fragmentierung von **43b** (m/e; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br)



Schema 12: Massenspektrometrischer Zerfall von 43a (m/e ; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B)

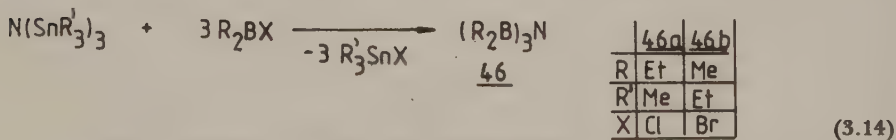
In dieser Hinsicht gleicht die Fragmentierung von $N(BF_2)_3$ (Schema 12) jener von $N(BBr_2)_3$. Bei 15 eV ist bei 43a allerdings $N(BF_2)_3^+$ der Basispeak. Aus diesem spalten sich drei Bruchstücke ab:

- das $(F_2B)_2N$ - Radikal (Hauptzerfall bei 70 eV) und
- BF_3 (Hauptzerfall bei 15 eV). Dabei bildet sich das Kation des [Difluor-boryl]imino]fluorborans. Dieser Zerfallsweg ist charakteristisch für 43a, durch den es sich von den beiden anderen Triborylaminen unterscheidet.
- Schließlich wird auch eine BF - Bindung in untergeordnetem Maße gespalten. BF_3 - Eliminierung aus $(F_2B)_2NBF^+$ führt zu dem relativ häufig auftretenden und langlebigen $FB=N=BF^+$ Ion.

3.3. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen peralkylierter und partiell halogenierter Triborylamine

3.3.1. Wege zu peralkylierten Triborylaminen

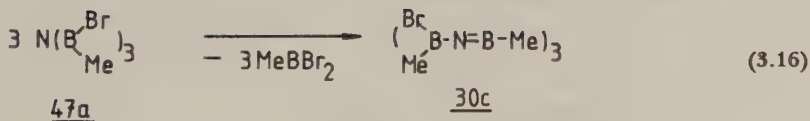
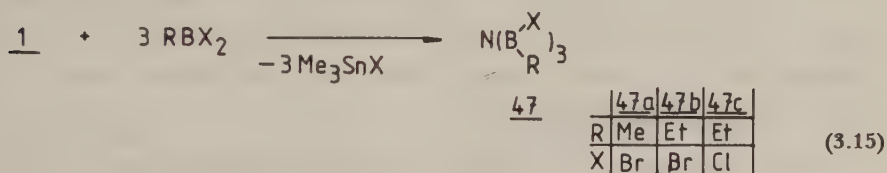
Für die Bewältigung von den in Abs 3.1. erwähnten Trennproblemen, die sich aufgrund geringer Siedepunktunterschiede der Haupt- und Nebenprodukte ergeben, bietet sich an, die Substituenten an den Bor- und an den Zinn-Atomen so zu variieren, daß eine größere Molmassendifferenz resultiert. Setzt man daher Tris(trimethylstannyl)amin statt mit Me_2BBr mit Et_2BCl im Molverhältnis 1:3 im Sinne von Gl. (3.14) um, so läßt sich das gebildete Tris(diethylboryl)amin, 46a, quantitativ und frei von Verunreinigungen durch Me_3SnCl destillativ abtrennen⁸⁸⁾.



In Analogie dazu kann man, unter Verwendung von Tris(triethylstannyl)amin, das permethylierte Triborylamin 46b sauber von Et_3SnBr trennen und in mindestens 80% Ausbeute isolieren.

3.3.2. Darstellung und Stabilität von halogenorganyl-substituierten Triborylaminen

Wie in Abs. 3.2.1. beschrieben, reagieren auch Organylborbidihalogenide. Nach (3.15) entstehen die Tris(halogenorganylboryl)amine 47. Selbst die dritte Stannanzerspaltung erfolgt bereits bei 0°C. Beim Versuch, 47a in Substanz zu isolieren, treten zwei Komplikationen auf. Erstens unterscheidet sich seine Flüchtigkeit nur geringfügig von der des gebildeten Me₃SnBr, und zweitens zerfällt dieses Triborylamin bei der Destillation ab ca. 50°C unter MeBBR₂ Abspaltung gemäß (3.16) in das borylierte Borazin, 30c (vgl. Kap. 4).



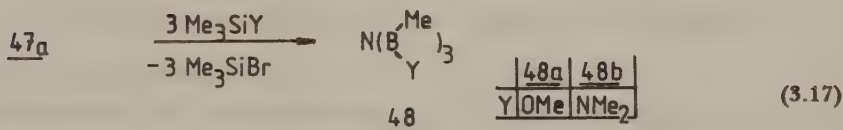
Führt man in 47a am Bor eine Ethyl- statt einer Methylgruppe ein, so beobachtet man außer der erwarteten Flüchtigkeitsabnahme von 47b, eine Stabilitätszunahme von mindestens >30°C im Vergleich mit 47a. So läßt sich 47b frei von Nebenprodukten destillativ erhalten.

Die chloresubstituierte Verbindung 47c fällt bei der destillativen Aufarbeitung ebenfalls rein an und weist eine Zersetzungsschwelle von 100°C auf, wobei sie, wie 47b, im Sinne von Gl. (3.16) in das entsprechende borylierte Borazin übergeht.

3.3.3. Substitutionsreaktionen an 47a und 47c

Die Labilität der partiell halogenierten Triborylamine insbesondere der Br-substituierten Vertreter kommt deutlich in deren relativ schnellem thermischen Zerfall unter vergleichsweise milden Bedingungen zum Ausdruck. Sie resultiert aus der hohen Wanderungstendenz der Halogenatome und naturgemäß aus der hohen Reaktivität der B-Hal insbesondere der B-Br-Bindung. Inwieweit die Erhaltung des B₃N-Bindungsgerüsts möglich ist, sollten Substitutionsreaktionen unter Spaltung der B-X-Bindung zeigen. Hierzu sollten die gängigen Methoden²¹⁾ zur Einführung verschiedener Reste dienen.

Da 47a durch Destillation nicht isolierbar ist, sollte die Einführung von Substituenten am Bor-Atom, die zur Ausbildung von zusätzlichen π-Bindungen in der Lage sind, zu einer Stabilisierung des NB₃-Systems führen. Hierzu sind vor allem R₂N- und RO-Gruppen geeignet.

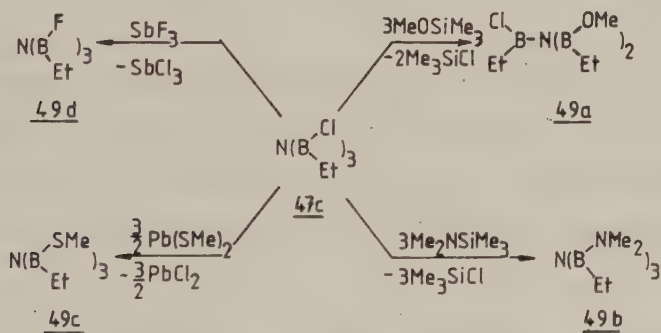


47a wird zunächst nach (3.15) dargestellt. Dann kühlt man wieder auf -30°C ab, und setzt mit dem Amino- oder Methoxysilan nach Gl. (3.17) um. Die Silazan- bzw. Siloxanspaltung erfolgt bei RT quantitativ. Die Verbindungen 48a und 48b lassen sich destillativ von Me₃SiBr abtrennen, jedoch nicht, wie erhofft,

vollständig frei von Trimethylzinnbromid gewinnen. Die Redestillation der Produkte erbringt zwar eine weitere Reinigung, ist jedoch mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden. In einer Nebenreaktion zu (3.17) spalten etwa 5% der Vorstufe 29c Me_3SnBr ab und gehen in das borylierte Borazin 30c über (vgl. (4.2)) und werden im zweiten Schritt der Reaktion (3.17) am Bor methoxyliert bzw. aminiert (vgl. (4.9)).

48a und 48b zersetzen sich erst oberhalb von 110°C , eine Stabilitätserhöhung um 60°C gegenüber 48a,b entsprechend. Dies geht zurück, sowohl auf den größeren Raumbedarf, als auch auf die π -Donorfähigkeit der Substituenten an den Boratomen.

Mit 47c sind die nachfolgenden Reaktionen durchführbar. Die meisten Triborylamine können dabei weitgehend problemlos in reiner Form isoliert werden.



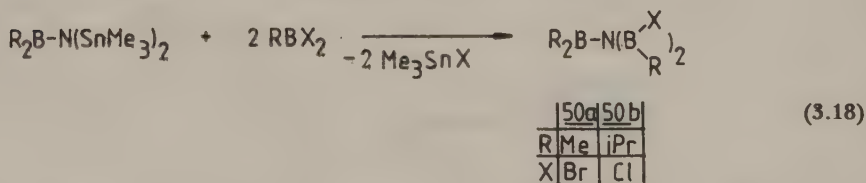
Schema 13

Eine Ausnahme bildet 49d. Dieses zerfällt langsam bei RT in Lösung unter EtBF_2 -Abspaltung. Das zweifach methoxylierte Triborylamin 49a reagiert trotz eines MeOSiMe_3 -Überschusses nicht zum $\text{N}[\text{B}(\text{OMe})\text{Et}]_3$ weiter. Der im Vergleich mit Me-Gruppen höhere sterische Anspruch der Et-Gruppen und die im

Vergleich mit $B(Br)Me$ – weniger acidere $B(Cl)Et$ – Gruppierung [vgl. Gl. (3.17)] sollte dies hinreichend erklären. Um einen weiteren OMe/Cl – Austausch zu erzwingen müßte eine stärkere Base wie z.B. $NaOMe$ eingesetzt werden. 49a weist eine beachtliche thermische Beständigkeit auf und zersetzt sich erst oberhalb $120^{\circ}C$ unter $EtB(OMe)_2$ – Abspaltung. 49c zersetzt sich dagegen bereits ab $55^{\circ}C$ unter $EtB(SMe)_2$ – Abspaltung in nicht näher untersuchte Produkte. Die im Vergleich mit NMe_2 – und OMe – Gruppen schlechtere π – Donoreigenschaft der S – Atome kann zur Erklärung dienen. Erwähnt sei, daß weder 49a noch 49c unter Symmetrisierung disproportionieren, wie es bei den entsprechenden Aminoboranen der Fall ist⁹⁷⁾⁹⁸⁾.

3.3.4. Darstellung von zwei asymmetrisch substituierten Triborylaminen $R_2BN(BXR)_2$

Die in Abs. 1.2.2. beschriebenen Dialkylboryldistannylamine eignen sich auch zur Synthese asymmetrisch substituierter Triborylamine $R_2BN(BXR)_2$. So reagieren $R_2B - N(SnMe_3)_2$ ($R = Me, iPr$) mit jeweils zwei Moläquivalenten $MeBBr_2$ bzw. $iPrBCl_2$ im Sinne von (3.18) unter $0^{\circ}C$ glatt zu den Triborylaminen 50.



Während 50a schon ab 50°C in Lösung unter Me_2BBBr und MeBBBr_2 - Abspaltung in die N - borylierte Borazine 30c und 32 zerfällt (vgl. Kap. 4), läßt sich 50b bei 65°C ohne Zersetzung destillieren. Es zerfällt erst oberhalb von 95°C unter Eliminierung von iPr_2BCl und iPrBCl_2 . Diese Tatsachen stehen im Einklang mit den vergleichbaren Untersuchungen in Abs. 1.1.3. und 2.2.2. Entscheidend für die Stabilität von 50b ist erstens, die im Vergleich mit Br - Atomen geringere Wanderungstendenz der Cl - Atome und zweitens die kinetische Stabilisierung durch die raumerfüllenden Isopropylgruppen. Damit stellt 50b den ersten Vertreter der asymmetrisch Alkyl - Halogen - substituierten Triborylamine dar, der isolierbar ist.

3.3.5. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an funktionell substituierten Triborylaminen

Die $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -chemische Verschiebungen der in Abs. 3.3.1. bis 3.3.4. beschriebenen Triborylamine sind in Tab. 12 zusammen mit einigen Vergleichsverbindungen aufgeführt. In allen Fällen liegen die Bor- und Stickstoff-Atome dreifach koordiniert vor. Die Linienbreite der Signale in den ^{14}N -NMR-Spektren von Triborylaminen bewegt sich im Bereich von 40 – 140 Hz, d.h. sie sind schärfer als in Spektren vergleichbarer Diborylamine²¹⁾ oder Aminoborane⁹⁾. Dies geht auf die vergleichsweise symmetrischere Ladungsverteilung um das zentrale Stickstoffatom in ersteren Verbindungen zurück.

$\text{N}(\text{BMe}_2)_3$ und $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ stellen nach wie vor die jeweils unteren bzw. oberen Grenzen für die Abschirmung der N- bzw. B-Kerne in der Verbindungsklasse der Triborylamine dar. Die Einführung von Halogenatomen in 46b führt zu einem deutlichen Abschirmungsgewinn des Bor-Kerns ($\Delta^{11}\text{B}$ 10 ppm) im Vergleich zum peralkylierten Vertreter, während sich die Stickstoffresonanz kaum ändert. Dies legt nahe, daß für $\delta^{14}\text{N}$ die Verdrillung der $\text{B}(\text{X})\text{R}$ -Gruppe um die NB_3 -Ebene (vgl. Abs. 3.2.5.) und die Energie des $n-\pi^*$ -Übergangs entscheidend ist, während für $\delta^{11}\text{B}$ die $(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen der Substituenten mit den Bor-kernen ausschlaggebend ist. Führt man dagegen stark π -Elektronendichte liefernde Substituenten wie Me_2N - oder MeO -Gruppen ein (48b und 48a), so ist für den NB_3 Stickstoff ein Abschirmungsgewinn $\Delta^{14}\text{N}$ von mindestens 50 ppm bezüglich der peralkylierten Vertreter zu verzeichnen.

Tab 12: ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten der Alkyl/Halogen substituierten Triborylamine

Verb.	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	$\Delta_1^{11}\text{B}$	$\Delta_2^{11}\text{B}_2$	$\delta^{14}\text{N}$	$\Delta_1^{14}\text{N}$	$\Delta_2^{14}\text{N}$
$\text{N}(\text{BMe}_2)_3$	<u>46b</u> ¹⁸⁾	61.4	16.8	3.4	- 190	106	60
$\text{N}(\text{BEt}_2)_3$	<u>46a</u>	62.9	-	-	- 205	-	-
$\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_3$	<u>47a</u>	51.8	14.2	3.6	- 193	87	21
$\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Et}]_3$	<u>47b</u>	53.6	-	-	- 198	-	-
$\text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{Et}]_3$	<u>47c</u>	52.8	14.3	1.9	- 209	89	9
$\text{N}[\text{B}(\text{OMe})\text{Me}]_3$	<u>48a</u>	38.7	6.9	0.4	- 251	74	13
$\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Me}]_3$	<u>48b</u>	37.1	3.6	0.9	- 266	71	25
$\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Et}]_3$	<u>49b</u>	38.0	-	-	- 273	-	-
$\text{N}[\text{B}(\text{SMe})\text{Et}]_3$	<u>49c</u>	58.2	15.6	2.6	- 229	63	16
$\text{N}[\text{B}(\text{F})\text{Et}]_3$	<u>49d</u>	41.3	-	-	-	-	-
$\text{N}[\text{B}(\text{OMe})_2]_3$	<u>45</u>	23.7	2.4	-	- 323	-	-
$\text{N}[\text{B}(\text{SMe})_2]_3$	15)	54.4	11.0	-	- 240	-	-
$\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)_2]_3$	<u>52e</u>	29.6	13	-	- 298	11	10
$\text{N}(\text{BF}_2)_3$	<u>43a</u>	17.7	-	-	- 317	-	-
$\text{N}(\text{BCl}_2)_3$	<u>2</u>	40.0	-	-	- 218	-	-
$\text{N}(\text{BBr}_2)_3$	<u>43b</u>	37.1	-	-	- 196	-	-
$\text{Et}(\text{Cl})\overset{\text{A}}{\text{B}}\overset{\text{B}}{\text{N}}[\text{B}(\text{OMe})\text{Et}]_2$	<u>49a</u>	46.1 A	-	-	- 236	-	-
		39.7 B	-	-	-	-	-
$\text{Me}_2\overset{\text{A}}{\text{B}} - \overset{\text{B}}{\text{N}}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_2$	<u>50a</u>	68.4 A	-	-	- 204	-	-
		47.1 B	-	-	-	-	-
$\text{iPr}_2\overset{\text{A}}{\text{B}} - \overset{\text{B}}{\text{N}}[\text{B}(\text{Cl})\text{iPr}]_2$	<u>50b</u>	72.5 A	-	-	- 213	-	-
		47.5 B	-	-	-	-	-
$\text{Me}_2\text{N} - \text{B}(\text{F})\text{Et}$	8)	30.8					
$\text{Me}_2\text{N} - \text{B}(\text{Cl})\text{Et}$	8)	39.3	-	-	- 298	-	-

$\text{Me}_2\text{N} - \text{B}(\text{Br})\text{Me}$	8)	37.8	-	-	-280	-	-
$\text{Me}_2\text{N} - \text{B}(\text{OMe})\text{Me}$	8)	31.8	-	-	-325	-	-
$\text{Me}_2\text{N} - \text{B}(\text{SMe})\text{Me}$	8)	43.6	-	-	-292	-	-
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B} - \text{Me}$	8)	33.5	-	-	-337	-	-
$\text{Me}_2\text{N} - \text{BMe}_2$	8)	44.6	-	-	-296	-	-
$\text{Me}_2\text{N} - \text{B}(\text{OMe})_2$	8)	21.3					

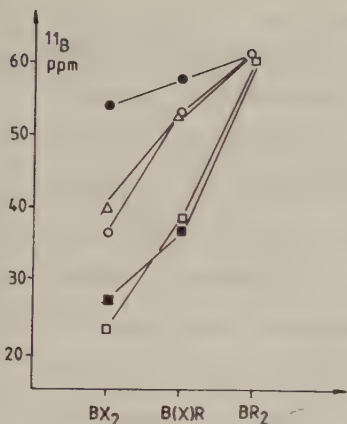
$$\Delta_1^{11}\text{B} : \delta^{11}\text{B}[\text{N}[\text{B}(\text{X})\text{R}]_3] - \delta^{11}\text{B}(\text{Me}_2\text{NB}(\text{X})\text{R})$$

$$\Delta_2^{11}\text{B} : \delta^{11}\text{B}[\text{N}[\text{B}(\text{X})\text{R}]_3] - \delta^{11}\text{B}(\text{Me}_3\text{SiN}[\text{B}(\text{X})\text{R}]_2)$$

LM: ^{11}B , ^{14}N : C_6D_6

Hier überspielen die elektronischen Effekte weitgehend die Verdrillungseffekte, die in diesen Gruppen aufgrund der höheren sterischen Belastung ausgeprägter als bei Halogensubstituenten ausfallen sollten.

Aus Abb. 22a geht hervor, daß der Ersatz von Alkylgruppen gegen funktionelle Gruppen an den B-Atomen der peralkylierten Triborylamine zu einem erwarteten Abschirmungsgewinn der Borkerne führt. Handelt es sich bei X um Substituenten, die selbst zu (pp) π -Bindungen mit den Bor-Atomen fähig sind, findet man bei Substitution je eines Restes R gegen X in den Triborylaminen eine größere Abschirmungsänderung als beim Zweiten. Für X = Cl, Br führt dagegen die zweite Substitution (zu den hexahalogениerten Triborylaminen) zu einem stärkeren Abschirmungsgewinn, $\Delta^{11}\text{B}$.



Δ	$\circ$	$\square$	$\blacksquare$	$\bullet$
R	Et	Me	Me	Et
X	Cl	Br	OMe	NMe ₂

Abb. 22a:

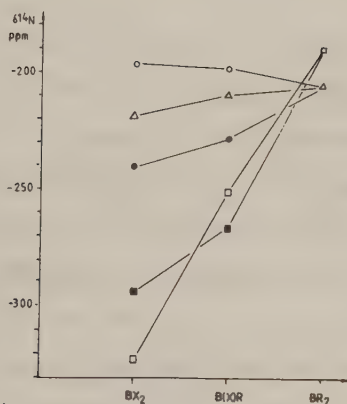


Abb. 22b:

Abhängigkeit von $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ von
den Substituenten X und R am Bor

Dies dürfte auf Verdrillungseffekte in den permethoxylierten und peraminiierten Derivaten zurückzuführen sein. Führt man statt dessen nur schwach π -bindende Gruppen, z.B. SMe ein, so ergibt sich zum einen eine nur geringfügige Abschirmungsänderung des Borkerns und zum anderen ein linearer Verlauf von $\delta^{11}\text{B}$ in Abhängigkeit des Substitutionsgrades. Wie in den ^{11}B -NMR-Spektren ergibt sich in den ^{14}N -NMR-Spektren eine Hochfeldverschiebung des zentralen N-Kerns bei zunehmender Substitution der Alkylgruppen gegen funktionelle Gruppen. So zeigt der Verlauf der Kurven für die ^{14}N -NMR-Verschiebung bei Substitution mit weniger zur $(\text{pp})\pi$ -Bindungsbeziehungen befähigten Br-, Cl-, und SMe-Gruppen, eine geringere Empfindlichkeit in der Änderung der Abschirmung der ^{14}N -Kerne, als in den mit X = MeO- bzw. Me₂N-haltigen Triborylaminen (Abb 22b). Der steile Verlauf demonstriert den drastischen Abschirmungsgewinn des zentralen N-Kerns.

Trägt man $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ gegen den zunehmenden Borylierungsgrad bei jeweils gleichen Gruppen am Bor, auf, so ergibt sich in beiden Fällen eine ähnliche Kurvenform (Abb. 23a und 23b). Die Tatsache, daß der Übergang von einfachen Aminoborane zu Diborylaminen einen steileren Kurvenverlauf als von entsprechenden Diborylaminen zu Triborylaminen annimmt, sollte auf vergleichsweise weniger ausgeprägte Verdrillungseffekte im dritten Borylierungsschritt zurückzuführen sein. Da in Abb. 23a und 23b mit N-silylierten Diborylaminen²⁰⁾²¹⁾ verglichen wird (denn nur bei diesen Verbindungen liegt ein kompletter Datensatz für alle Substituenten-Variationen vor), muß im Vergleich mit entsprechenden MeN-substituierten Diborylaminen⁸⁾ erfahrungsgemäß ein Abschirmungsverlust von $\Delta^{11}\text{B}$ 4 ppm und $\Delta^{14}\text{N}$ 10 ppm in Kauf genommen werden. Der Kurvenverlauf wird dadurch jedoch nicht grundsätzlich geändert.

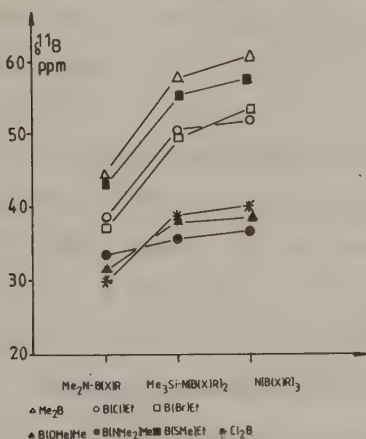


Abb. 23a:

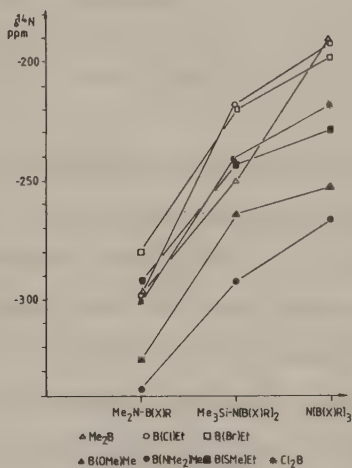


Abb. 23b:

Verlauf von $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ mit zunehmender
Borylierung bei jeweils gleichen Substituenten am Bor

Tab. 13: ^{13}C - und ^1H -NMR - spektroskopische Daten von
funktionell substituierten Triborylaminen

Nr	$\delta^1\text{H}$ (ppm)			$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)			
	B - R	NMe	OMe	B - <u>C</u>	B - C - <u>C</u>	N - <u>C</u>	O - <u>C</u>
<u>46b</u>	0.59	-	-	12.1	-	-	-
<u>46a</u>	0.94	-	-	17.8	9.12	-	-
<u>47a</u>	1.29	-	-	-	-	-	-
<u>47b</u>	1.1*	-	-	21.3	10.10	-	-
<u>47c</u>	0.95*	-	-	17.1	9.02	-	-
<u>48a</u>	0.34	-	3.49	1.3	-	-	52.07
<u>48b</u>	0.41	2.56	-	4.5	-	38.94 38.56	-
<u>49b</u>	1.0*	2.59 2.51	-	12.3	9.81	38.70	-
<u>49c</u>	1.1*	-	1.90(SMe)	16.05	9.81	-	11.57(S - C)
<u>45</u> **	-	-	3.42	-	-	-	54.10
<u>49a</u>	1.1* A	-	3.31	16.3 A	9.63 A	-	-
	0.9* B	-	-	14.9 B	8.07 B	-	52.05
<u>50a</u>	1.1 A 0.97 B						
<u>50b</u>	1.1*	-	-	24.2 A	19.4 A	-	-
	1.0*	-	-	22.4 B	19.2 B	-	-

* breites unaufgelöstes Multiplett

** $\delta^{17}\text{O}$ 30 ppm

LM: ^1H CH_2Cl_2 ; ^{13}C C_6D_6

$N[B(OMe)_2]_3$ zeigt wie $N(BF_2)_3$ einen ausgeprägten Hochfeldshift des Stickstoffkerns (vgl. Tab 12). Der zusätzliche Abschirmungsgewinn von 6 ppm in der permethoxylierten Verbindung, 45, sollte auf die durch räumliche Beanspruchung erzwungene Verdrillung der $B(OMe)_2$ -Gruppen gegen das NB_3 -Gerüst und der daraus resultierenden schwächeren $(pp)\pi$ -Bindung zurückzuführen sein. Ansonsten kann aufgrund der hohen Elektronegativität der O-Atome ebenfalls eine starke σ -Polarisierung in der B-O-Bindung erwartet werden. $\delta^{11}B$ des Triborylamins 45 ist nur geringfügig (bezogen auf $Me_2N-B(OMe)_2$ ⁸⁾) zu tiefem Feld verschoben, was auf eine Analogie zu den für N-BF₂ Gruppen in Abs. 3.2.5. diskutierte Effekte hinweisen läßt⁹⁶⁾.

Die Tatsache, daß $\delta^{11}B$ für die $B(OMe)Et$ -Gruppe in 49a nahezu denselben Wert wie das Triborylamin 48a besitzt, und, daß die $Et(Cl)B$ -Gruppe mit $\Delta^{11}B$ 7 ppm bezüglich $N[B(Cl)Et]_3$ verschoben ist, deutet darauf hin, daß die $B(OMe)Et$ -Gruppe gegen die NB_3 -Ebene verdrillt vorliegt. Der $Et(Cl)B$ -Gruppe kommt dafür eine höhere π -Elektronendichte als in dem vergleichbaren Triborylamin 47c zu. In 50a ist die Me_2B -Gruppe um 7 ppm bezogen auf $N(BMe_2)_3$ entschirmt, was auf eine Verdrillung der C_2B -Ebene gegen die NB_3 -Ebene, wie in Abb. 24 gezeigt, zurückzuführen ist.

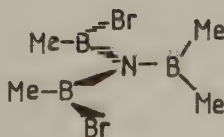


Abb. 24: Räumliche Darstellung von 50a

Daraus folgt eine Schwächung der $BN(pp)\pi$ -Wechselwirkung. Den $Me(Br)B$ -Gruppen kommt in der planaren Diborylamin-Einheit von 50a dagegen eine mit Diborylaminen $RN(BRX)_2$ vergleichbare π -Elektronendichte zu. Dies ist tat-

sächlich der Fall, denn die Bor-Resonanz in dieser Gruppierung deckt sich mit der des tBu-N[B(Br)Me]₂. Im iPr-Derivat 50b sollte aus sterischen Gründen die iPr₂B-Gruppe nahezu orthogonal zur NB₃-Ebene stehen, während die iPr(Cl)B-Gruppen nur leicht verdrillt vorliegen sollten. Die Lage von $\delta^{11}\text{B}$ dieser letzteren Gruppen bei 47.5 ppm deckt sich wiederum mit der des tBu-substituierten Diborylamins (vgl. Abs 2.2.4.), für das ebenfalls Verdrillungseffekte diskutiert wurden.

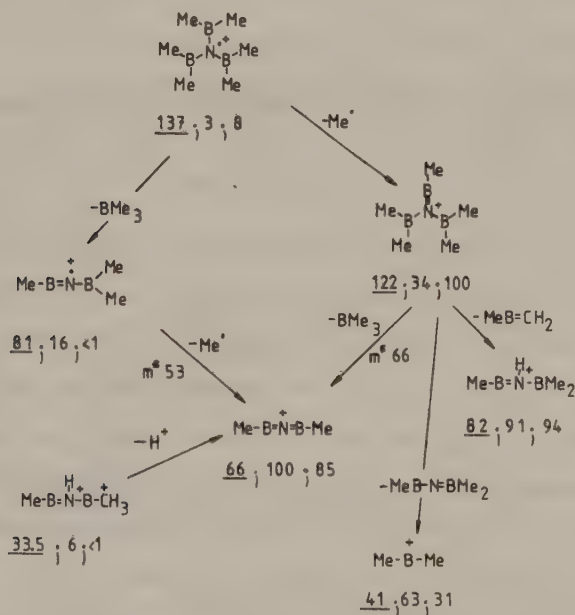
3.3.6. Massenspektrometrische Untersuchungen an funktionell substituierten Triborylaminen

Für die elektronenstoßinduzierten Fragmentierungen der funktionell substituierten Triborylamine in der Gasphase werden in Schemata 14-18 Vorschläge gemacht. Als einziger Vertreter dieser Spezies weist N(BMe₂)₃, 48b, (Schema 15) einen Molekülpeak von größerer Intensität auf. So beobachtet man für m/e 224 im 15 eV Spektrum von 48b eine relative Intensität von 30%. Im Gegensatz dazu wird beispielsweise bei der Brom/Ethyl-substituierten Verbindung, 47b, (Schema 18) weder bei 15 noch bei 70 eV Elektronenstoßenergie der Molekülpeak beobachtet. Dieses Verhalten in der Gasphase lehnt sich an die in Abs. 3.3.2. beschriebene thermische Labilität von 47b an. Wie im permethylierten Triborylamin übernimmt im massenspektrometrischen Zerfall von 47b bei 70eV Energie das Fragmentation des Typs $\text{X}-\text{B}=\text{N}=\text{B}-\text{Y}^+$ die Rolle des Basispeaks. Bei 15eV

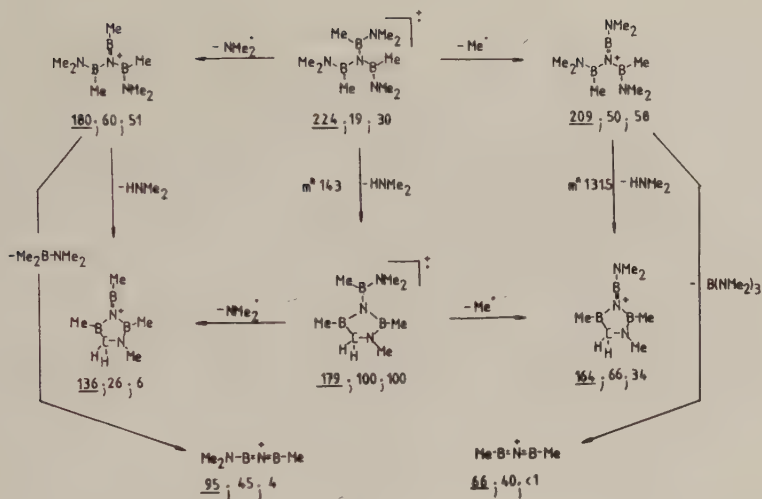
Elektronenstoßenergie liegt hingegen das (M-15)-Bruchstück (Schema 14) als 100% Peak vor. Die vergleichsweise geringere energetische Belastung gibt diesem Fragment die Möglichkeit sich zu stabilisieren.

Als ungewöhnlich könnte man die Bildung des doppelgeladenen Fragmentions bei m/e 33.5 (Schema 14) im massenspektrometrischen Abbau von 46b betrachten, ungewöhnlich deshalb, weil die CH_3 -Gruppen verglichen mit Aminogruppen die positive Ladung weniger stabilisieren können.

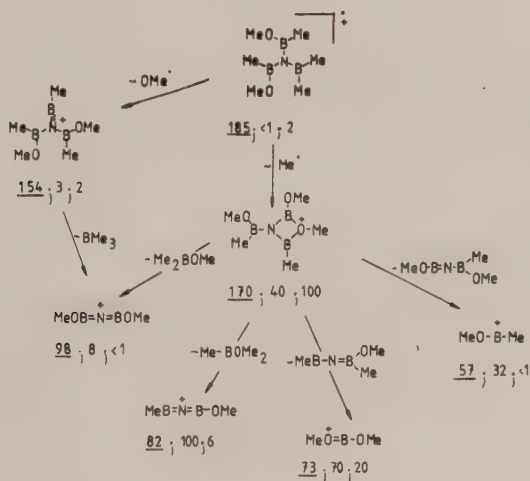
Die im massenspektrometrischen Zerfall von 48a (Schema 16) und 45 (Schema 17) beobachteten, vermutlich ringförmig gebaute, Fragment-Ionen (m/e 170 bzw. 202), welche bei 15eV Energie in 100 bzw. 13 % relativer Intensität auftreten, haben aufgrund der Elektronenpaare am Sauerstoffatom die Möglichkeit, die positive Ladung gut zu delokalisieren.



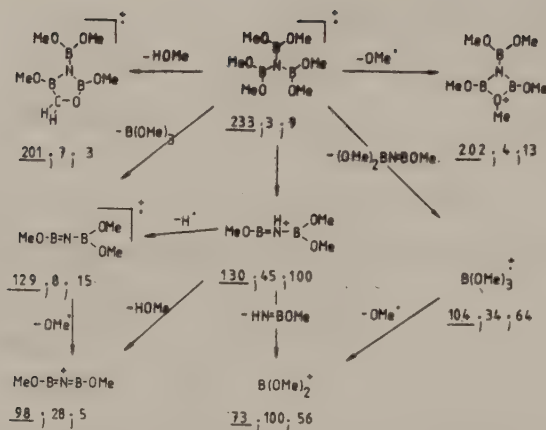
Schema 14: Massenspektrometrischer Abbau von 46b (m/e ; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B)



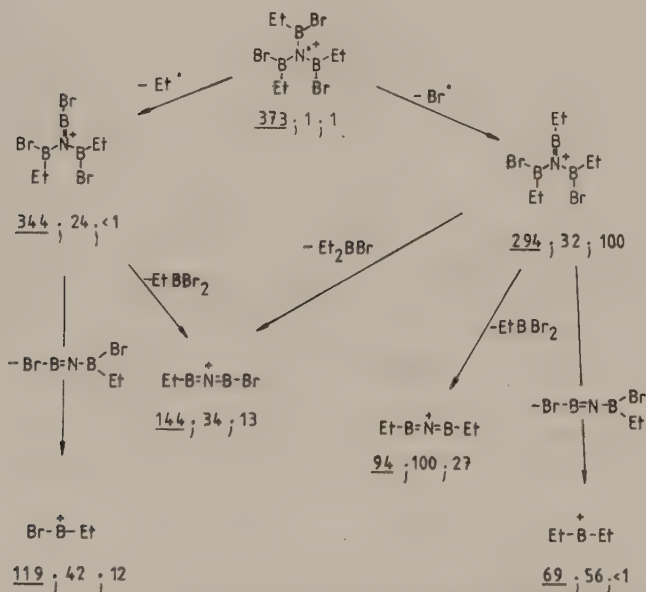
Schema 15: Massenspektrometrischer Abbau von 48b (m/e; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B)



Schema 16: Massenspektrometrischer Abbau von 48a (m/e; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B)



Schema 17: Massenspektrometrischer Abbau von 45 (m/e ; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B)



Schema 18: Massenspektrometrische Fragmentierung von 47b (m/e ; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br)

Dieses Verhalten knüpft an das der Me_2N -substituierten Verbindung 48b (Schema 15), welche in der Gasphase in noch höherem Maße, als die sauerstoffhaltige, dazu neigt ringförmige Fragmente zu bilden. In diesem speziellen Falle wurde das MASFIT¹⁰⁴-Program, zur Berechnung der relativen Intensitäten der überlagerten Bruchstücke m/e 179 und 180 (Abb 25), eingesetzt. Ähnliches gilt für die Ermittlung der Intensitäten der Bruchstücke m/e 81 und 82 im massenspektrometrischen Abbau von 46b (Schema 14) und m/e 202 und 201 sowie 129 und 130 in 45 (Schema 17).



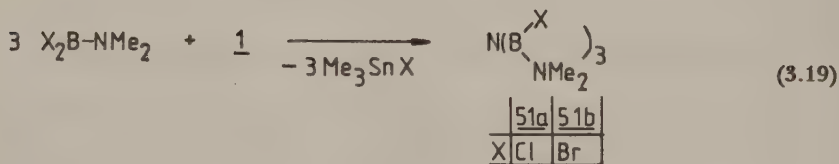
Abb. 25: Vergleich von gefunder (■) und berechneter (□) überlagelter Isotopenmuster der Fragmentionen m/e 179 und 180 (Schema 15).

Beim Vergleich mit den in Abs 3.2.5. beschriebenen perhalogenierten Triborylaminen ergibt sich folgender Trend: Bruchstücke des Typs $\text{X}-\text{B}=\text{N}=\text{B}-\text{Y}^+$ tauchen vergleichsweise häufig bei 70eV Elektronenstoßenergie auf. Auf der anderen Seite werden bei 15eV Fragment-Ionen des Typs $(\text{M}-\text{Me})^+$, $(\text{M}-\text{NMe}_2)^+$ oder $(\text{M}-\text{Br})^+$ stabilisiert.

3.4. Darstellung, Reaktionen und Eigenschaften von Amino/Halogen - substituierten Triborylaminen

3.4.1. Synthese von $N[B(X)NMe_2]_3$ durch direkte Stannazanspaltung.

Wie in Abs. 3.2. und 3.3. beschrieben, reagieren auch die Dihalogendimethylaminoborane mit $N(SnMe_3)_3$, 1, glatt zu den entsprechenden Triborylaminen gemäß (3.19).

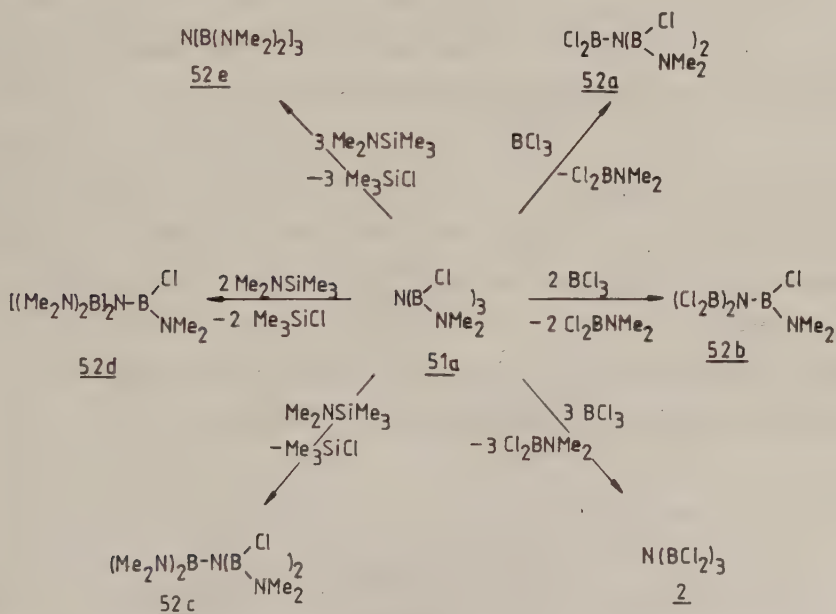


Die gegenüber BX_3 vergleichsweise geringe Lewisacidität der Boratome in Me_2NBX_2 , schlägt sich naturgemäß in der Reaktivität gegenüber Sn - N - Bindungen nieder. Im Falle für $X = Cl$ erfolgt die zweite Stannazanspaltung erst oberhalb von $0^\circ C$ und die dritte erst ab $60^\circ C$. Mehrstündiges Erwärmen bei $80^\circ C$ in Toluol ist daher zur Reaktionsvervollständigung erforderlich. Me_2NBBr_2 reagiert aufgrund seiner, im Vergleich zur B - Cl - Bindung, reaktiveren B - Br - Bindung schon bei RT quantitativ zum Triborylamin 51b ab. Diese ersten Vertreter der Amino/Halogen - substituierten Triborylamine fallen im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Triborylaminen als Feststoffe mit Schmelzpunkten von $63^\circ C$ bzw. $44^\circ C$ an und zersetzen sich erst oberhalb von $180^\circ C$ unter X_2BNMe_2 Abspaltung in nicht definierte Zerfallsprodukte. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Einführung π - elektronisch absättigender Reste R am Bor zu einer enormen Stabilitätszunahme im Vergleich mit Alkyl/Halogen - substituierten Triborylaminen führt.

Die Stabilität der entsprechenden Zwischenstufen ist so hoch, daß ihr Zerfall in borylierte Borazine langsamer erfolgt, als die weitere Sn-N-Spaltung unter Bildung der Triborylamine, 51.

3.4.2. Substitutionsreaktionen an 51a

Unter den in Abs. 3.3.3. skizzierten Gesichtspunkten wurde an den elektronenreichen Triborylaminen 51a und 51b Substitutionsreaktionen durchgeführt. Schema 19 faßt die Ergebnisse am Beispiel von 51a zusammen.



Schema 19

Es reagiert mit ein bzw. zwei Moläquivalenten BCl_3 quantitativ zu den tetra- und pentahalogenierten Triborylaminen 52a bzw. 52b. Ein drittes Mol BCl_3 vermag nur langsam und in geringen Mengen die letzte Aminogruppe in 52b zu

ersetzen. Dieses Verhalten deckt sich mit dem des Diborylamins 38a in Abs. 2.3.3. Die exocyclische Me_2N -Gruppe in 52b ist hier ebenfalls Teil eines ausgeprägten π -BN-Bindungssystems, wie aus nachfolgenden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen hervorgeht. Ferner lassen sich weitere Dimethylaminogruppen durch Einwirkung von $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ bequem einführen. Alle diese Verbindungen fallen als destillierbare, stark hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten an.

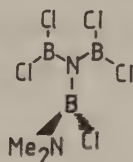
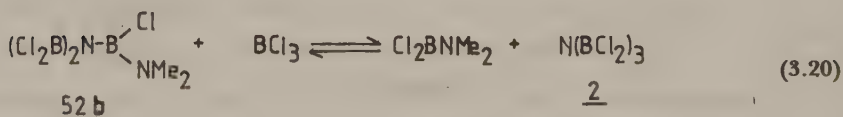


Abb. 26: Strukturmodell von 52b

Abb. 26 gibt die vermutliche Struktur von 52b mit einer isolierten $\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ -Einheit, die orthogonal zur $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{N}$ -Ebene steht, wieder. Nachfolgende NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen dieses. Für dieses System wird ein weiterer $\text{Me}_2\text{N}/\text{Cl}$ -Austausch ungünstig sein, da dann auch die letzte Boryl-Gruppe um Elektronendichte aus dem zentralen Stickstoff konkurrieren müßte. So liegt 52b gemäß (3.20) im Gleichgewicht mit dem Hexachlortriborylamin vor.



Dies liegt, laut ^{11}B -NMR-Spektren, bei RT zu ca. 30% auf der rechten Seite. Versucht man, durch Erwärmen im Bombenrohr bei 60°C , das Gleichgewicht nach

rechts zu verschieben, da man die Dimerisierung von Cl_2BNMe_2 begünstigt⁹⁹), so hat man nur teilweise Erfolg. Nach 6d und nachfolgendem Abfiltrieren vom kristallinen $(\text{Cl}_2\text{BNMe}_2)_2$, wird 2 bei der destillativen Aufarbeitung in nur 10% Ausbeute isoliert. Einerseits ist nämlich $(\text{Cl}_2\text{BNMe}_2)_2$ zum Teil in 2 löslich und sublimiert bei der Destillation mit, andererseits reagiert monomeres Cl_2BNMe_2 bei der Destillation gemäß Gleichung (3.20) unter Rückbildung von 52b.

Ein anderer Weg, in Analogie zu (3.20), sollte über die entsprechende N-Ethyl-substituierte Verbindung 53 $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{NB}(\text{Cl})\text{NEt}_2$ zur Bildung von 2 führen. Diese Annahme basiert auf der Tatsache, daß Cl_2BNEt_2 nicht dimerisiert, eine Folge des vergleichsweise höheren Raumbedarfs der Ethyl-Gruppen. Überträgt man diese Vorstellung auf 53, so sollte gemäß Abb. 27 das NEt_2 -Stickstoff-Atom eine leichte Pyramidalisierung im Vergleich zum planar-kordinierten N-Atom in 52b erfahren und somit einen Angriff von BCl_3 trotz zunehmenden sterischen Effekts begünstigen.

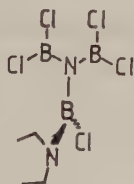


Abb. 27: Strukturvorschlag für 53

In der Tat bildet sich bei der Umsetzung von 53 mit BCl_3 2 zu etwa 80%. Bei der destillativen Aufarbeitung werden jedoch die Edukte zurückgebildet.

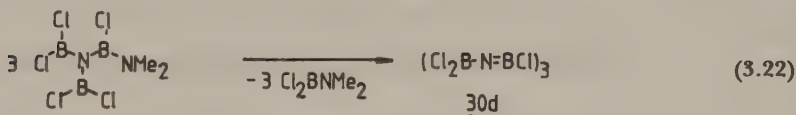
Andere Chlorierungsmittel, wie SiCl_4 , PCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 und AsCl_3 vermögen 52b nicht zu $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ zu chlorieren.

Die Reaktion von BBr_3 mit der monoaminierten Verbindung 54, liefert kein $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$, denn die Reaktion bleibt bereits auf der Stufe des Adduktes stehen [vgl. (3.21)]. Dies ist ein Zeichen für die Stärke der $\text{Me}_2\text{N}-\text{B}$ -Wechselwirkung.



Dieses nicht isolierbare Addukt läßt sich auch durch mehrtägiges Kochen in überschüssigem BBr_3 nicht in $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ überführen und zerfällt bei der Aufarbeitung wieder in die Edukte.

Die thermische Beständigkeit der asymmetrisch substituierten Triborylamine 52a, 52c, und 52d liegen um ca. 50°C höher als die der Alkyl/Halogen substituierten Vertreter (vgl. Abs. 3.3.4.). Dies geht ohne Zweifel auf den räumlichen Anspruch und die Fähigkeit der Me_2N -Gruppen in diesen Verbindungen $\text{BN}-(\text{pp})\pi$ -Bindungen einzugehen zurück. 52b dagegen zersetzt sich schon oberhalb 120°C unter Me_2NBCl_2 -Abspaltung in das borylierte Borazin 30d (vgl. Kap. 4) gemäß (3.22).



Auch $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{N}-\text{B}(\text{Cl})\text{NEt}_2$ zerfällt in Analogie zu 52b. Als einziges, der in diesem Abschnitt beschriebenen Triborylamine, liefert $\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)_2]_3$ Kristalle von guter Qualität. Die Röntgenstrukturuntersuchung dieses Systems wird in Abs. 3.4.6. beschrieben.

3.4.3. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an aminosubstituierten Tri-borylaminen

Führt man in Tris(dichlorboryl)amin eine Aminogruppe ein, so beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum (52b) zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 (siehe Tab. 14 und Abb. 28). Das hochfeldverschobene Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ 30.5 ppm ist der $\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ Gruppe zuzuordnen. Diese Signallage stimmt exakt mit der des Dichlordimethylaminoborans überein. Dies legt nahe, daß das Zentralstickstoffatom in 52b der Me_2N -Gruppe nur für eine σ -Bindung zur Verfügung steht, jedoch keine π -Wechselwirkungen mit ihr eingeht. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, sollte somit die $\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ -Gruppe sehr stark gegen die $\text{N}(\text{BCl}_2)_2$ -Ebene verdreht stehen. Die Stickstoffresonanz des NB_3 -Stickstoffatoms bei $\delta^{14}\text{N}$ - 228 ppm bestätigt dies; seine Lage ist lediglich um 14 ppm zu tiefem Feld im Vergleich zu $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{BCl}_2)_2$ verschoben. Im Gegensatz zu dem scharfen ^{14}N -Signal für den zentralen Stickstoff in 52b, findet man für das Signal, das der Me_2N -Gruppe zugeordnet werden kann, eine wesentlich größere Linienbreite*. Dies steht mit der Symmetrie der Ladungsverteilung um das N-Atom im Einklang (vgl. Abb. 28).

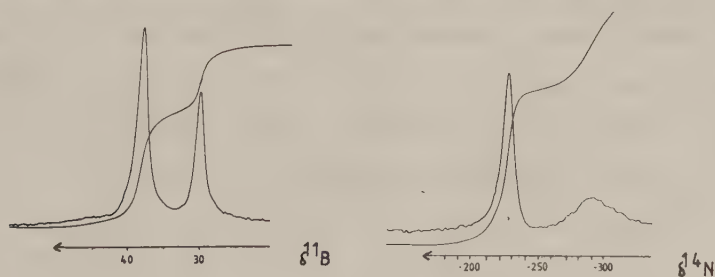


Abb. 28: ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Spektren von 52b

*) Bei höheren Pulszahlen und Verwendung einer großen Anzahl von Datenpunkten läßt sich erstens eine reproduzierbare Integration von 1:1 über die Signale durchführen und zweitens die Resonanzlage der schärferen Signale mit einer Genauigkeit von ± 0.5 ppm ermitteln (Tab. 14).

Das Pyridinaddukt 44b weist ähnliche Verhältnisse wie 52a auf (vgl. Abb. 29).

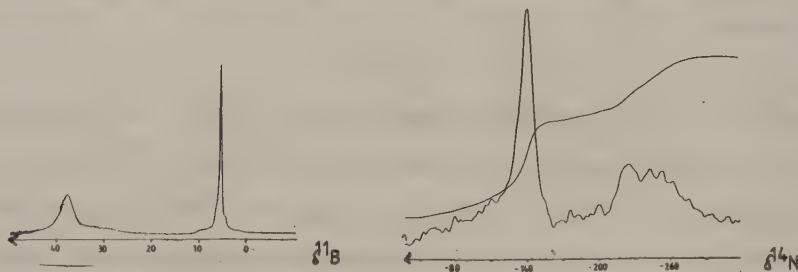


Abb. 29: ^{11}B - und ^{14}N - NMR - Spektren von 44b

In 44b ist der NB_3 - Stickstoff um 22 ppm besser als in 52b abgeschirmt, eine Folge der Umhybridisierung von sp^2 zu sp^3 am Boratom, d.h. die tetrakoordinierte Borylgruppe ist nicht mehr in der Lage π - Elektronendichte vom N - Kern abziehen. Das Signal bei $\delta^{14}\text{N}$ - 140 ppm des NC_5H_5 - Stickstoffs liegt um etwa 40 ppm tieffeldverschoben relativ zum Pyridiniumchlorid Stickstoffs¹⁰⁰).

Der Einfluß einer zweiten Me_2N - Gruppe macht sich in der Borresonanz von 52a naturgemäß stark bemerkbar. So überlappen sich die in 52b gut voneinander getrennten Signale in 52a (vgl. Abb. 30). $\delta^{11}\text{B}$ 32.0 ppm der Cl_2B - Gruppe in 52a deutet auf eine partielle Verdrillung gegen die B_3N - Ebene hin. Wie in der Borresonanz ist auch in der ^{14}N - chemischen Verschiebung von 52a ein Abschirmungsgewinn ($\Delta^{14}\text{N}$ 20 ppm) im Vergleich mit 52b zu verzeichnen (vgl. Abb. 30). In 51a verstärken sich jedoch die oben aufgeführten Effekte mit der Einführung einer dritten Me_2N - Gruppe.

Tab. 14 Kernresonanzspektroskopische Daten der Amino/halogen Triborylamine

Verb.	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ ($\text{h}_1/2$) (ppm) (Hz)	$\delta^{14}\text{N}$ ($\text{h}_1/2$) (ppm) (Hz)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
$\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ A $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{N} - \text{BCl}_2\text{Py}$	<u>2</u> <u>44b</u>	40.0 (120) 38.6 (160) A	-218 (95) -250 (170) NB ₃	- -	- -
A $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{N} - \text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$	<u>52b</u>	5.1 (27) B 38.2 (110) A 30.5 (130) B	-140 (120) NP γ -228 (130) NB ₃ -290 (br) NMe ₂	- 2.94 2.76	- 39.20 37.96
A $\text{Cl}_2\text{B} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_2$	<u>52a</u>	32.0 (-) A 29.8 (-) B 29.6 (150)	-248 (100) NB ₃ -290 (br) NMe ₂ -279 (-) NB ₃	2.82 2.78 2.84	39.33 39.16 39.11
$\text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_3$	<u>51a</u>		-310 (-) NMe ₂ -266 (-) NB ₃	2.70 2.75	38.85 41.0
$\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{NMe}_2]_3$	<u>51b</u>	28.5 (130)	-300 (-) NMe ₂	-	39.2
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B} - \text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_2$	<u>52c</u>	29.8 (160)	-286 (-) NB ₃ -320 (-) NMe ₂	2.54 A 2.61 B	39.0 A 39.55/39.71
$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]_2\text{N} - \text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$	<u>52d</u>	29.7 (160)	-291 (-) NB ₃ -320 (-) NMe ₂	2.52 A 2.54 B	39.3 A 39.4 B
$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]_3\text{N}$ $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$	<u>52e</u> 8)	29.6 (140) 27.3	-298 (-) -365 (-)	2.45	39.50
$\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$	8)	27.9	-337 (-)		
$\text{Cl}_2\text{B} - \text{NMe}_2$	8)	30.8	-297 (-)		

^{11}B -, ^{14}N -, und ^{13}C -NMR-Spektren sind in C_6D_6 aufgenommen

^1H -NMR-Spektren sind in CH_2Cl_2 aufgenommen

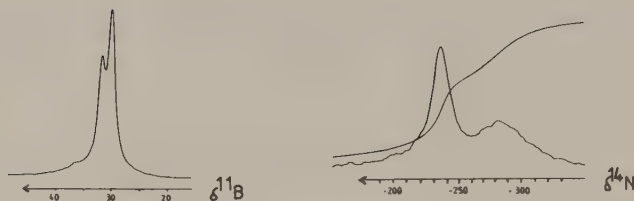


Abb. 30: ^{11}B und ^{14}N - NMR - Spektren von 52a

Die chemische Verschiebung der drei magnetisch äquivalenten Borkerne in 51a sind mit $\delta^{11}\text{B}$ 29.6 ppm fast identisch mit $\delta^{11}\text{B}$ in $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$, was den Schluß erlaubt, daß alle Boratome elektronisch gut abgesättigt sind. Im ^{14}N - NMR - Spektrum von 51a sind die Signale des NB_3 - Stickstoffs und der Me_2N - Gruppen nicht mehr exakt voneinander getrennt, jedoch noch unterscheidbar. Der Zentralstickstoff wird trotz der exocyclischen Me_2N - Gruppen offenbar stark in einer π - Bindung beansprucht.

Weitere Einführung von Dimethylaminogruppen (zu 52c, 52d und 52e) bewirkt sowohl an den Bor- als auch an den Stickstoff-Kernen nur noch geringfügige Änderungen in den δ - Werten. Aufgrund des Raumanpruchs der Me_2N - Gruppen werden mutmaßlich stärkere Verdrillungseffekte induziert. In $\text{N}(\text{B}(\text{NMe}_2)_2)_3$ sollten sowohl die NB_3 - Gruppen als auch die Me_2N - Gruppen gleichsinnig verdrillt vorliegen. Dies bestätigt die Röntgenstrukturanalyse von 52e.

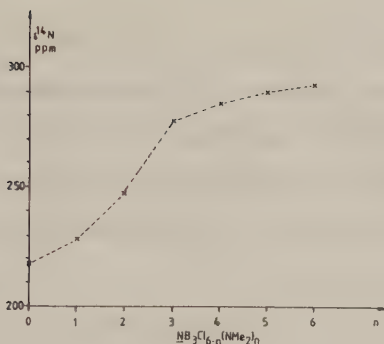


Abb. 31: Abhängigkeit von $\delta^{14}\text{N}$ vom Me_2N -Substitutionsgrad in den Triborylaminen $\text{NB}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{NMe}_2)_n$ ($n = 1 - 6$)

Abb. 31 veranschaulicht die Abhängigkeit von $\delta^{14}\text{N}$ des NB_3 -Stickstoffs vom Me_2N -Substitutionsgrad. Deutlich erkennbar ist das Abflachen der Kurve nach Einführen der dritten Me_2N -Gruppe.

Die starke $\text{BN} - \pi$ -Bindungsbeziehung in den exocyclischen $\text{B} - \text{NMe}_2$ -Gruppierungen in 51a, 52b, und 52a äußert sich wie erwartet in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in einer vergleichsweise großen Aufspaltung der Methylenprotonen bereits bei RT. So sollte in der exocyclischen BN -Bindung eine starke Rotationshemmung vorliegen. Berechnungen von $\Delta G^\ddagger$ nach der Gleichung¹⁰¹⁾

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi \hbar N |\nu_A - \nu_B|}$$

ergeben für Verbindungen 51a, 52b, und 52e Werte von 50 - 79 kJ/mol. Damit befindet sich $\Delta G^\ddagger$ zwischen den Bereichen, die für Rotationsbarrieren von substituierten Dialkylaminoboranen $\text{R}'_2\text{NBR}_2$ und Bisaminoboranen $\text{R}'\text{B}(\text{NR}_2)_2$ gefunden worden sind¹⁰²⁾¹⁰³⁾. Die kleinste Aktivierungsenergie findet man für $\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)_2]_3$, die größte für 52b. Die Tatsache, daß bei RT die Me_2N -

Gruppen in $N[B(Cl)NMe_2]_3$ bereits Nichtäquivalenz aufweisen und in $N[B(NMe_2)_2]_3$ ungehinderte Rotation vorliegt, deutet daraufhin, daß hier weniger der sterische Effekt der Me_2N -Gruppe, sondern die elektronische Situation in der exocyclischen BN -Bindung und die unmittelbare Umgebung von zwei Methylgruppen (die Chloratome verursachen die chemische und magnetische Inäquivalenz) ausschlaggebend ist (vgl. Abb. 32).

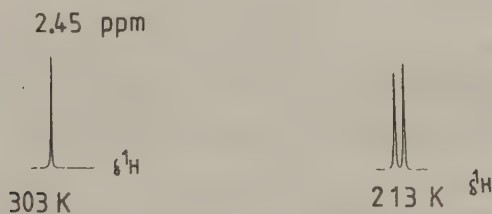


Abb. 32: 1H -NMR-Spektrum von 52e bei 303K und 213K (90 MHz Protonenmeßfrequenz)

Erwähnenswert ist noch, daß im 1H -NMR-Spektrum des tetraaminierten Vertreters 52c bei $-60^\circ C$ nur die Methylprotonen der $Me_2N(Cl)B$ -Gruppierung aufgespalten sind (vgl. Abb. 33).

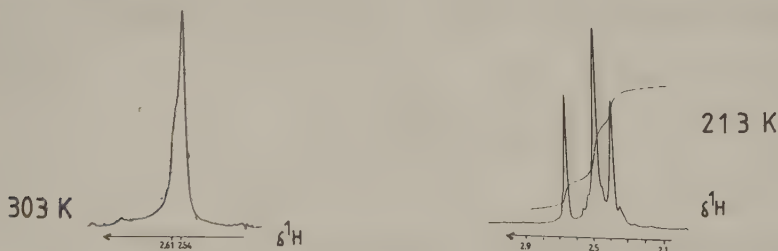


Abb. 33: 1H -NMR-Spektrum von 52c bei 303K und 213K (90 MHz Protonenmeßfrequenz)

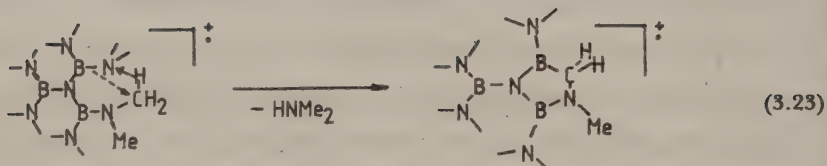
Dies legt nahe, daß die $B(NMe_2)_2$ -Gruppe sehr stark verdrillt zur NB_3 -Ebene

steht, während sich die anderen beiden Borylgruppen in Form einer leicht verdrillten Diborylaminanordnung einstellen können. Die Aufspaltung der Methylprotonen der $B(Cl)NMe_2$ -Gruppen geht dabei auf die Anwesenheit der Chloratome zurück, die zu einer chemischen und magnetischen Inäquivalenz führen.

Zusammenfassend, sei noch erwähnt, daß die 1H -Resonanzen der Methylprotonen in den Me_2N -Gruppen mit zunehmenden Me_2N -Substitutionsgrad zu hohem Feld wandern. Die ^{13}C -Verschiebungen variieren dagegen nur geringfügig.

3.4.4. Massenspektren der Amino/Halogen-substituierten Triborylamine

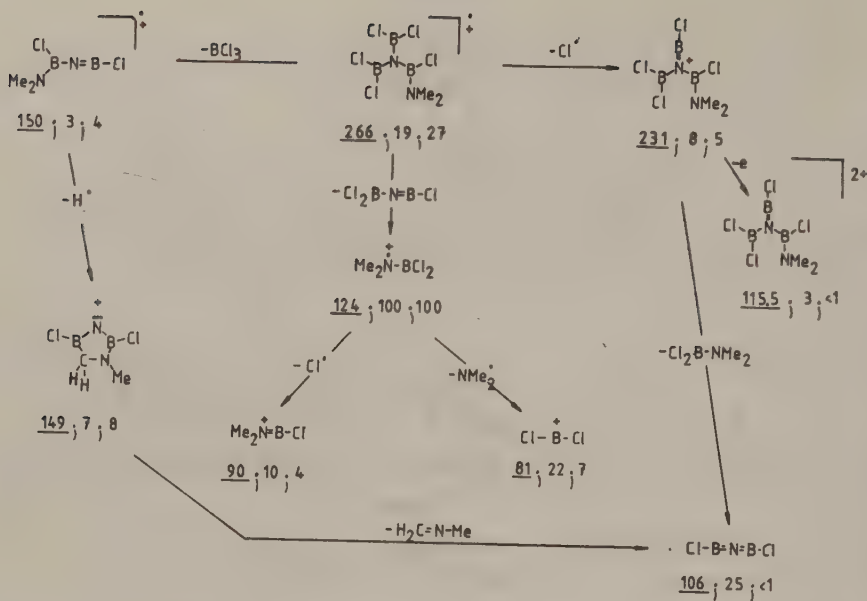
In den Schemata 20-23 werden die massenspektrometrischen Fragmentierungen der Verbindungen 51a, 51b, 52b, und 52e aufgeführt. Bei einer ersten Betrachtung fällt auf, daß in allen Fällen, außer dem bromhaltigen 51b die Molekülionen mit relativ hoher Intensität sowohl im 15 als im 70eV Spektrum auftreten. Dies geht auf die Me_2N -Gruppen zurück, welche die positive Ladung übernehmen können. Im massenspektrometrischen Abbau von 51b (Schema 21) wird im Hauptzerfallsweg zunächst ein Bromatom abgespalten, eine Folge der, gegenüber der $B-Cl$ -, schwächeren $B-Br$ -Bindung. Aus dem entsprechenden chlosubstituierten Vertreter 51a (Schema 20) wird dagegen ein Me_2N -Radikal oder das Neutralteil $HNMe_2$ abgespalten. Wie aus dem Molekülion der dreifach aminierten Verbindung 51a, wird auch aus dem hexaaminierten Vertreter 52e (Schema 23) neben einem Me_2N -Radikal das neutrale $HNMe_2$ eliminiert. Dies könnte wie folgt ablaufen (3.23).



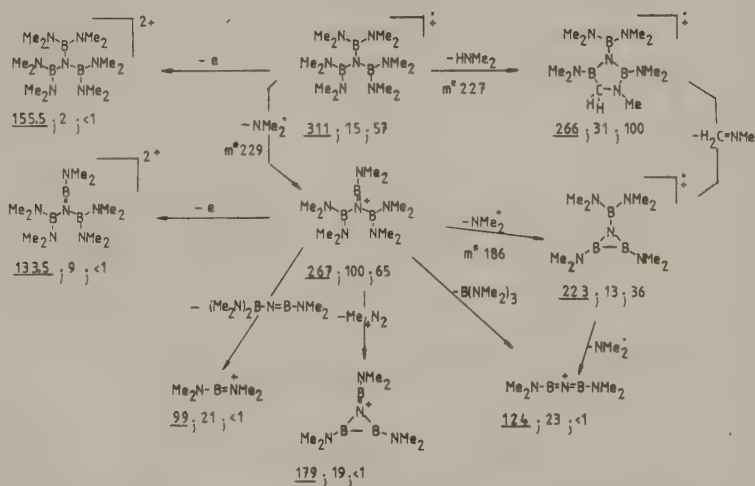
Die prozentualen Anteile der relativen Intensitäten der überlagerten Bruchstücke m/e 239 und 240 (Schema 20) sowie m/e 267 und 266 (Schema 23) lassen sich mit Hilfe des MASFIT - Programms¹⁰⁴⁾ errechnen.

[illegible]

Schema 21: Massenspektrometrischer Abbau von 51b (m/e; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br)



Schema 22: Massenspektrometrische Fragmentierung von **52b** (m/e ; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl)



Schema 23: Massenspektrometrischer Abbau von **52c** (m/e ; rel. Intensität bei 70 bzw. 15eV, bez. auf ^{11}B)

Daß der in (3.23) aufgeführte Mechanismus einen vergleichsweise niedrigen Frequenzfaktor beinhaltet, wird durch die hohe Auftrittswahrscheinlichkeit des 239 und 266 Peaks in den 70eV Spektren belegt. Bei 15eV Energie spaltet sich dagegen unter homolytischem Bindungsbruch bevorzugt ein Me_2N -Radikal aus dem Molekül-Ion ab.

Im Gegensatz zur Bruchstücksbildung der Alkyl-substituierten Triborylamine (vgl. Abs. 3.3.6.) wird bei den hier beschriebenen Verbindungen das Auftreten doppelt-geladener Fragmentionen in erhöhtem Maße beobachtet. Dies ist eine Folge der zahlreichen, zur Übernahme positiver Ladung befähigter Me_2N -Gruppierungen. Dreifach geladene Ionen werden nicht beobachtet.

Wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht (vgl. Abs. 3.4.3.), sollte der $\text{Me}_2\text{N}-\text{B}$ -Bindung in 52b ein hoher Doppelbindungsanteil zukommen. Gemäß Schema 22 wird aus dem Molekülion dieser Verbindung keine Me_2N -Gruppen Eliminierung beobachtet. Statt dessen spaltet sich ein monomeres N-boryliertes Iminoboran $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}=\text{B}-\text{Cl}$, unter Bildung des Radikalkations $\text{Me}_2\text{NBCl}_2^{\cdot+}$ ab. Man könnte dies mit dem thermisch induzierten Zerfall von 52b (vgl. Abs. 3.4.2.), vergleichen, wobei das Triborylamin unter Me_2NBCl_2 -Abspaltung in das borylierte Borazin $(\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}=\text{B}-\text{Cl})_3$ übergeht. Daß dieser Prozeß eine wichtige Rolle bei dem elektronenstoßinduzierten Zerfall von 52b in der Gasphase spielt, äußert sich darin, daß das Fragmentradikalkation $\text{Me}_2\text{NBCl}_2^{\cdot+}$ bei sowohl 70 als auch 15eV die Rolle des Basispeaks übernimmt.

Wie in vorhergehenden massenspektrometrischen Untersuchungen, bilden sich hier ebenfalls Kationen des Typs $\text{X}-\text{B}=\text{N}=\text{B}-\text{Y}^+$ mit beachtlicher Intensität. Diese Bruchstücke stellen somit charakteristische Fragmente im Zerfallsweg verschiedenster Triborylamine dar.

3.4.5. Kristallstrukturanalyse von Tris[bis(dimethylamino)boryl]amin, 52e

Die Röntgenstrukturanalyse von 52e¹⁰⁵⁾ hatte zum Ziel, einerseits die Verdrillung um die verschiedenen BN-Bindungen zu untersuchen und andererseits einen Vergleich mit den Triborylaminen vom Typ $N[B(SR)_2]_3$ ¹⁵⁾ zu schaffen. 52e kristallisiert aus CH_2Cl_2 , in Form farbloser Quader. Die rhombische Elementarzelle enthält vier Moleküle, als Raumgruppe wurde $P2_1/c$ ermittelt. Wie Tieftemperatur- 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an diesem System zeigen (vgl. Abs. 3.4.3.), sollte eine gleichsinnige Verdrillung der NBN_2 -Ebenen gegen die NB_3 -Ebene vorliegen. Dies ist in der Tat der Fall; der Diederwinkel beträgt 38.4° ($NB(1)N(1)N(2)$ gegen NB_3), 39.8° ($NB(2)N(3)N(4)$) und 42.4° ($NB(3)N(5)N(6)$), was eine nahezu symmetrische propellerartige Verdrillung nahelegt. Danach lehnt sich die Struktur dieser Verbindung an die des $B(NMe_2)_3$ ¹⁰⁶⁾ an, in dem die Me_2N -Gruppen um durchschnittlich 32° gegen die NB_3 -Ebene verdrillt vorliegen. In den Triborylaminen $N[B(SR)_2]_3$ ¹⁵⁾ liegen völlig andere Verhältnisse vor, denn eine BS_2 -Einheit steht fast orthogonal zur NB_3 -Ebene. In 52e besteht aufgrund der hohen Anzahl von π -Donatoren keine Notwendigkeit zur koplanaren Einstellung der Substituenten zweier Borylgruppen, wie im Falle der B-S-Triborylamine.

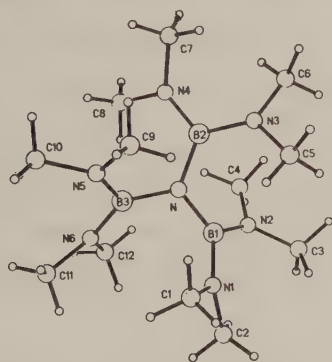
Das zentrale Stickstoffatom in 52e ist planar von den drei Borylsubstituenten umgeben, wie aus der Winkelsumme von 359.9° hervorgeht; die inneren BN-Bindungen (146.5(2) pm) sind länger als die äußeren (143.3(2) pm), die denen in $B(NMe_2)_3$ (143.1 pm) vergleichen. So zeigt sich deutlich, daß die Konkurrenz dreier Borylgruppen um das freie Elektronenpaar am zentralen Stickstoff und die Verdrillung von ca. 40° der BN_2 -Gruppen gegen die NB_3 -Ebene, zu einer schwachen BN-(pp) π -Wechselwirkung führt und demgemäß eine Bindungsverlängerung von 3 pm zur Folge hat. In den BS-Triborylaminen beträgt diese Bindungsverlängerung sogar 4 pm zur orthogonal stehenden $B(SR)_2$ -Gruppe re-

lativ zu den BN - Bindungen im Bereich der Diborylamineinheit $N[B(SR)_2]_2$. Aus diesen Daten geht ferner hervor, daß eine zunehmende Verdrillung der Borylgruppen, eine BN - Bindungsverlängerung zur Folge hat.

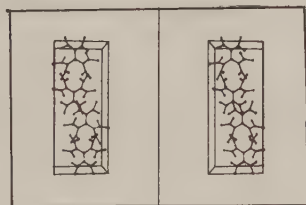
Der Diederwinkel NBN_2 gegen BNC_2 , d.h. die Verdrillung der NMe_2 - Gruppen, beträgt im Mittel 27° . Diese Verdrillung, zusammen mit der propellerartigen Verdrillung der Borylgruppen verleihen dem Molekül kugelförmiges Erscheinen.

Die CNC - Winkel betragen im Durchschnitt 111° , Folge des in Richtung pyramidalen Anordnung wandernden Stickstoffs (die BNC_2 - Ebene ist nicht ganz planar) und der, aus räumlichen Gründen resultierenden, Abstoßung der Methylgruppen untereinander.

Abb. 34 zeigt ORTEP - Plots von 52e aus denen die gleichmäßige Verdrillung des Gesamtmoleküls hervorgeht; die wesentlichen Bindungslängen sind in Tab. 15 zusammengestellt, Tab. 16 enthält die wichtigsten Bindungswinkel und Tab. 17 beschreibt verschiedene Diederwinkel.



a)



b)

Abb. 34: ORTEP - Plots a) der Molekülstruktur von 52e

b) der Packung von 52e in der Elementarzelle

Tab. 15: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) in 52e; die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP – Plot (Abb. 34)

N – B(1)	146.1(4)	B(1) – N(2)	143.6(4)
N – B(2)	147.2(4)	B(2) – N(3)	143.0(4)
N – B(3)	146.4(4)	B(2) – N(4)	143.4(4)
B(1) – N(1)	143.1(4)	B(3) – N(5)	142.8(4)
		B(3) – N(6)	143.5(4)

Tab. 16: Ausgewählte Bindungswinkel (in Grad) in 52e

B(1)NB(2)	120.2(.2)	N(3)B(2)N(4)	118.9(.2)	C(6)N(3)C(5)	111.7(.2)
B(2)NB(3)	119.4(.2)	N(2)B(1)N(1)	118.4(.2)	C(8)N(4)C(7)	112.2(.2)
B(1)NB(3)	120.3(.2)	N(5)B(3)N(6)	119.1(.2)		

Tab 17: Ausgewählte Diederwinkel (in Grad) an 52e

NB(3)B(2)B(1)	#	NB(1)N(1)N(2)	#
NB(1)N(1)N(2)	38.4	B(1)N(1)C(1)C(2)	25.3
NB(2)N(3)N(4)	39.8	B(1)N(2)C(3)C(4)	27.9
NB(3)N(5)N(6)	42.4		
NB(2)N(3)N(4)	#	NB(3)N(5)N(6)	#
B(2)N(3)C(5)C(6)	27.5	B(3)N(5)C(9)C(10)	25.8
B(2)N(4)C(7)C(8)	25.4	B(3)N(6)C(11)C(12)	24.9

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR - Spektren ausgewählter Triborylamine finden sich in Abb. 35a - c. Da die Zuordnung der IR - Banden dieser Moleküle durch die Vielzahl von Schwingungsvarianten erschwert ist, wird in diesem Rahmen lediglich auf die BN - Schwingungen eingegangen. Das $N(BMe_2)_3$, 46b, z.B. zeichnet sich durch ein vergleichsweise bandenarmes Spektrum aus. Die $\nu_{as}(NB_3)$ Gerüstschwingung ordnen wir der intensivsten Bande des Spektrums bei 1310 cm^{-1} zu. Vergleicht man das Spektrum des 46b mit denen von $N(BMeNMe_2)_3$, 48b bzw. $N(BClNMe_2)_3$, 51a, (Abb. 35b) so wandert die (NB_3) - Gerüstschwingung zu 1230 bzw. 1210 cm^{-1} . Dies zeigt deutlich die Schwächung der inneren BN - Bindungen gegenüber den Äußerer, die bei $1385/1495$ bzw. $1400/1510\text{ cm}^{-1}$ zu finden sind. Besonders zu hohen Wellenzahlen bei 1530 bzw. 1560 cm^{-1} ist die BN - Schwingung der äußeren Me_2N - Gruppe in 52b (Abb. 35c) verschoben. Die inneren BN - Schwingungen liegen dagegen in dem Bereich des $N(BCl_2)_3$. Dies bestätigt die Stärke der äußeren BN - Bindung, die, wie aus chemischen Untersuchungen hervorgeht, nicht mit BCl_3 gespalten werden kann. Bei den dimethylamino - substituierten Vertretern findet man daher stets 3 BN - Schwingungen, wobei die Lage um 1200 cm^{-1} für die NB_3 - Schwingungen spricht, die Lage um 1500 cm^{-1} für die Äußerer.

Die IR - Spektren der perhalogenierten Triborylamine $N(BX_2)_3$ ($X = F, Cl, Br$) zeigen große Ähnlichkeiten im sogenannten Fingerprint Bereich. Vergleicht man die Lagen der NB_3 - Schwingungen in diesen Verbindungen, so zeigt sich ein deutlicher Trend der Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen von 1565 cm^{-1} in 43a über 1290 cm^{-1} in 2 zu 1250 cm^{-1} im perbromierten 43b. Hierfür sollte in der Hauptsache die Verdrillung der BX_2 - Gruppen ($X = Br > Cl > F$) gegen die NB_3 - Ebene verantwortlich sein, die zu einer BN - Bindungsverlängerung führt (vgl. Abs. 3.7.). Im Vergleich mit Aminoboranen (X_2BNMe_2 ; $X = F, Cl, Br, Me$)²⁾ liegen die BN - Schwingungen der perhalogenierten Triborylamine und des permethylierten Vertreters 46b um mindestens 200 cm^{-1} zu niedrigen Wellenzahlen verschoben, einhergehend mit der Konkurrenz der drei Boratome um das freie Elektronenpaar am Stickstoff und der daraus resultierenden BN - Bindungsschwächung (vgl. S. 1 und 2)

Die Substitution von Ethylgruppen für Br- bzw. Cl-Atome zu 49b bzw. 49c bewirkt eine erwartete Stärkung der NB_3 -Schwingung, was zu einer Verschiebung der entsprechenden Bandenlage in diesen beiden Vertretern zu 1340 cm^{-1} führt. Die Ähnlichkeit der Schwingungsspektren von 49b und 49c ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert.

Diese Untersuchungen bestätigen den bereits erwähnten Einfluß von Verdrillungseffekten, sowie induktiven bzw. mesomeren Effekten auf die Strukturen der Triborylamine.

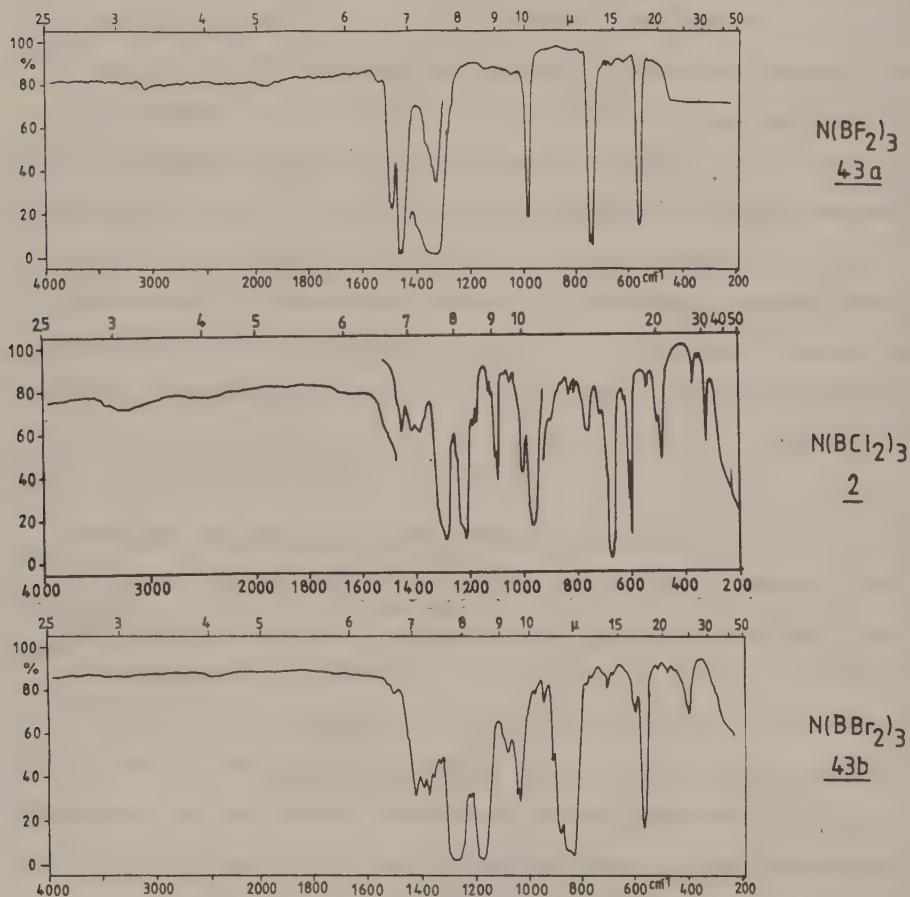
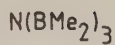
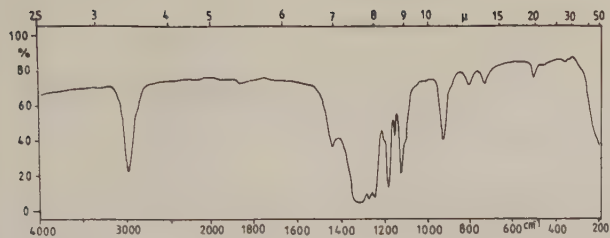
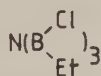
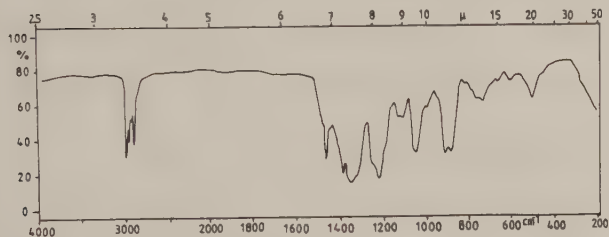


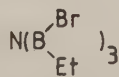
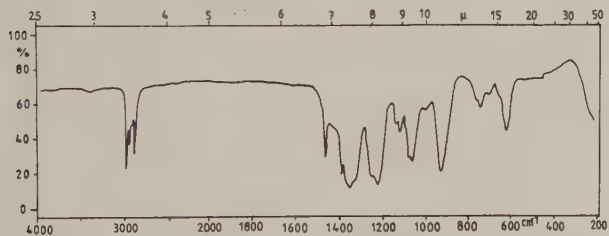
Abb. 35a: IR - Spektren der perhalogenierten Triborylamine



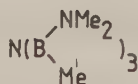
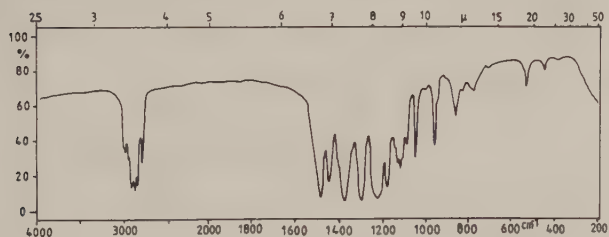
46b



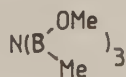
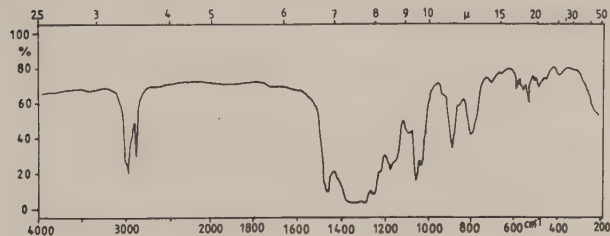
47c



47b

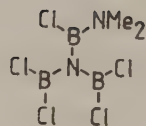
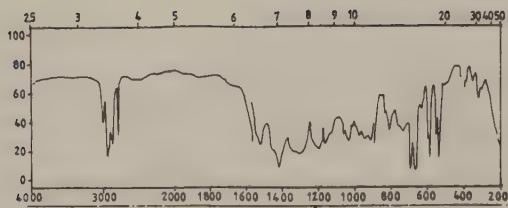


48b

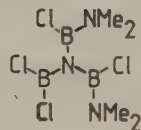
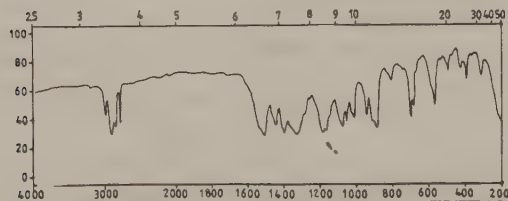


48a

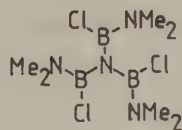
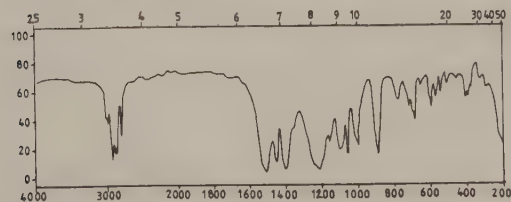
Abb. 35b: IR - Spektren funktionell substituierter Triborylamine



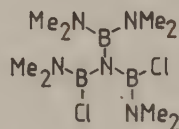
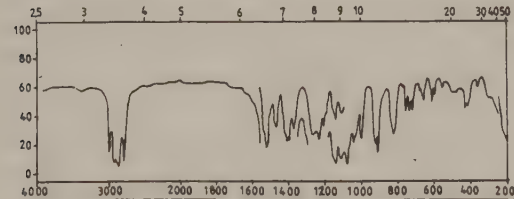
52b



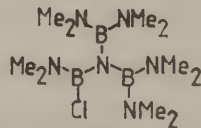
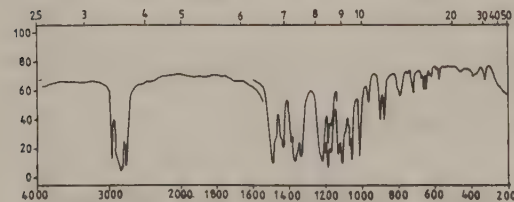
52a



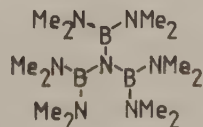
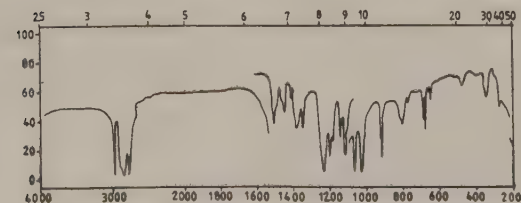
51a



52c



52d



52e

Abb. 35c: IR - Spektren der Verbindungsreihe $\text{NB}_3\text{Cl}_6 - \text{n}(\text{NMe}_2)_\text{n}$

3.6. Photoelektronenspektren¹¹²⁾

Die Photoelektronenspektroskopie ist in den vergangenen Jahren häufig und erfolgreich eingesetzt worden, um Substituenteneinflüsse bei Aminoboranen zu untersuchen ¹⁰⁾¹⁰⁷⁾¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾¹¹⁰⁾. In den Triborylaminen $N(BX_2)_3$ ($X = F, Cl, Br$) steht eine planare NB_3 -Einheit zur Verfügung, die sich für eine Untersuchung insbesondere des freien Elektronenpaares am Stickstoff eignet.

MO-Modellrechnungen (MNDO) an $N(BF_2)_3$ und $N(BCl_2)_3$ ¹¹¹⁾ zur Interpretation der π -Ionisationen konnten auf der Basis, der durch Röntgenbeugung bestimmten Strukturen der Organylthio-substituierten Triborylamine¹⁵⁾ durchgeführt werden. Die vertikalen Ionisierungsenergien der Triborylamine 43a, 2 und 43b sind in Tabelle 18 aufgelistet, die P.E.-Spektren ¹¹²⁾ in Abb. 36 aufgeführt.

Wegen unaufgelöster Bandenmaxima im Bereich höherer Ionisierungsenergien, wird auf Werte $I.E._v > 17\text{eV}$ verzichtet. Aus Tab. 18 und Abb. 36 geht hervor, daß das jeweilige erste Ionisierungspotential, welches einer bindenden $(pp)\pi$ -Wechselwirkung der p_y -Orbitale an Bor- und N-Atomen entspricht, in den P.E.-Spektren der Triborylamine deutlich von den höheren Ionisierungsenergien abgesetzt ist. Eine Analyse der zu den jeweiligen Orbitalenergien zugehörigen Eigenvektoren aus der MNDO-Berechnung, zeigt, daß die höheren $I.E._v$, lokalen p -Orbitalen an den Halogenatomen entsprechen. Analoge Untersuchungen an Trihalogenboranen¹¹³⁾ unterstützen diese Aussagen.

Tabelle 18: Vertikale Ionisierungsenergien und Orbitalenergien der halogenierten Triborylamine (in eV)

N(BF ₂) ₃		N(BCl ₂) ₃		N(BBr ₂) ₃
Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
12.8	13.11	11.3	12.34	9.9
15.3	15.39	12.0	13.14 T	10.6
	15.39			10.9
16.2	16.23 T			11.3
		12.4	13.37 Q	11.6
				11.9
	16.29 T			12.2
				13.1
			13.56	
17.7	16.99		14.23	
18.6	18.33 D	13.3	14.75	
		13.52	14.82 D	

D: 2 - fache Entartung

T: 3 - fache Entartung

Q: 4 - fache Entartung

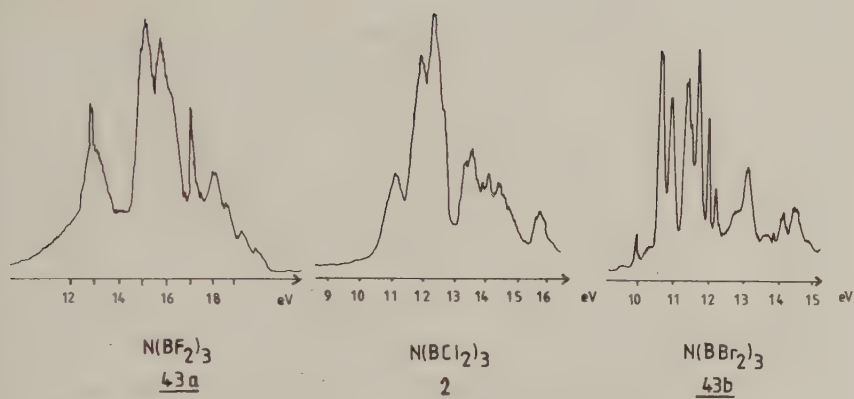


Abb. 36: He(I) - P.E. - Spektren der perhalogenierten Triborylamine¹¹²⁾

Wie aus Abb. 37 hervorgeht, nimmt die erste Ionisierungsenergie der Triborylamine in der Reihe von F nach Cl zum Brom hin ab; d.h. die (BN)p - Orbital - Überlappung erfährt eine in dieser Richtung weniger bindende Wechselwirkung, wobei das betreffende Energieniveau angehoben wird. Dies kann man auf die, in dieser Richtung, zunehmende Verdrillung der X_2B - Gruppe gegen das NB_3 - Gerüst und der daraus resultierenden geringeren Überlappungsmöglichkeit der B - und N - p - Orbitale zurückführen.

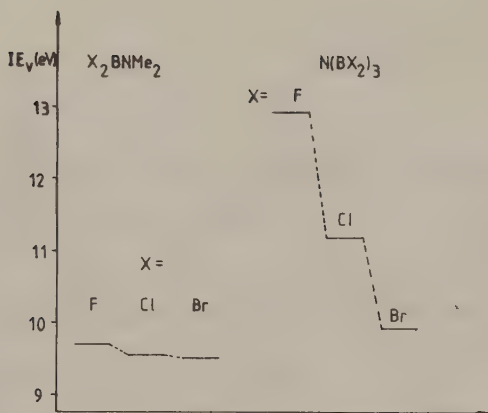


Abb. 37: Vergleich der ersten Ionisierungspotentiale von Aminoboranen X_2B-NMe_2 und Triborylaminen $N(BX_2)_3$

Vergleicht man die gemessenen Werte der ersten Ionisierungsenergien der Triborylamine mit den Daten die aus den MNDO-Rechnungen¹¹¹⁾ hervorgehen, so findet man eine gute Übereinstimmung. Jede Korrelation zwischen Ionisierungsenergien und Orbitalenergien in der MO-Modellvorstellung setzt dabei die Gültigkeit von **Koopmans Theorem** voraus¹¹⁴⁾. Im Falle der chlorierten Verbindung 2 weichen die gemessenen Werte bei vielen Banden um ca. 1eV von den berechneten ab. Vergleicht man jedoch in der Literatur die gemessenen und berechneten Ionisierungsenergien in BCl_3 ¹¹³⁾, so bestätigt sich dieser Unterschied. Durch Vergleich der Flächen unter den Banden in den Spektren der Triborylamine mit dem Entartungsgrad der jeweiligen berechneten Orbitalenergien läßt sich eine zweifelsfreie Zuordnung treffen.

Aus Abb. 37 geht hervor, daß die Energieunterschiede der ersten Ionisierungspotentiale der halogenierten Aminoborane X_2BNMe_2 ($X = F, Cl, Br$)¹¹⁵⁾ in der Reihe F über Cl nach Br nur ca. ein Zehntel dessen betragen, was man für die Triborylamine findet. Man erkennt daraus, daß die Einführung weiterer Boratome am Stickstoff des Aminoborangerüsts die bindende $BN-\pi$ -Orbital-Wechselwirkung bei Änderung der Substituenten wesentlich stärker beeinflusst. Dies liegt

vermutlich in der Hauptsache an der zunehmenden Verdrillung der BX_2 -Gruppen gegen die NB_3 -Ebene. Wie schliesslich aus den MNDO-Berechnungen hervorgeht, liegen in $N(BF_2)_3$ die BF_2 -Gruppen um 25° und in $N(BCl_2)_3$ die BCl_2 -Gruppen um 35° gegen die NB_3 -Ebene verdrillt vor. Dies steht im Gegensatz zu Vermutungen⁸⁴⁾, daß 43a D_{3h} -Symmetrie aufweisen sollte. Die Verdrillung der BF_2 -Gruppen zum Beispiel wird verständlich, wenn man die repulsiven Kräfte der stark elektronegativen Fluoratome mit in die Strukturüberlegungen einbezieht. Die planare Struktur des Tris(benzodioxaborolanyl)amins 40¹¹⁶⁾ steht nicht im Einklang mit diesen Ergebnissen, sollte jedoch auf Packungseffekte zurückzuführen sein.

Die Gültigkeit der Rechenergebnisse für die Verdrillungswinkel in 43a und 2 wird durch das Übereinstimmen von P.E. - spektroskopisch ermittelten und berechneten Ionisierungsenergien letztlich bestätigt.

3.7. Vergleich theoretischer Berechnungen am Grundkörper der Triborylamine $N(BH_2)_3$ ¹¹⁷⁾ mit Kristallstrukturuntersuchungen an Organylthio- und Dimethylamino-substituierten Verbindungen

Ausgehend von Strukturparametern kristalliner Tris(bisorganylthioboryl)amine¹⁵⁾, die im wesentlichen ergeben, daß jeweils eine der drei Borylgruppen in den untersuchten Verbindungen um 52° bis 82° gegen die B_3N -Ebene verdrillt ist, wurden theoretische Berechnungen am Grundkörper der Triborylamine, $N(BH_2)_3$, 56, durchgeführt¹¹⁷⁾. Dabei sollte die Frage geklärt werden, ob diese in Lösung nicht erkennbare Inäquivalenz der Borylgruppen im festen Zustand energetisch

günstiger ist, als eine gleichsinnige Torsion aller Borylgruppen gegen die B_3N -Ebene. Als Vorlage zur STO-3G-Berechnung dienten die beiden Konformeren 56a und 56b (Abb. 38) des Grundkörpers $N(BH_2)_3$.

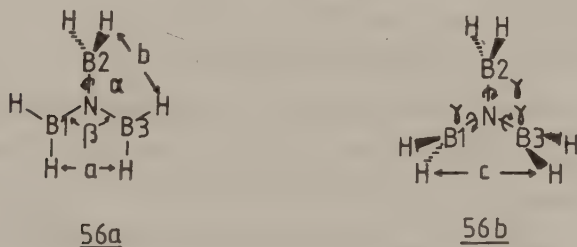


Abb. 38: 2 Konformere des $N(BH_2)_3$

Die Vergleichsbasis liefert das planare 56 mit D_{3h} -Symmetrie. An diesem System werden BN-Abstände von $1.160 \text{ \AA}$, NBH-Winkel von 120° festgelegt und das NB_3 -Gerüst als völlig planar angenommen. In 56a wird der Verdrillungswinkel α und der Bindungswinkel β , in 56b der Verdrillungswinkel γ festgelegt und der BN-Bindungsabstand $d(BN)$ optimiert. Als erste Information erhält man bei D_{3h} -Symmetrie ($\alpha = 0$, $\beta = 120$) geometrieoptimierte BN-Bindungslängen von $1.438 \text{ \AA}$. Mit der Vergrößerung des Winkels α nimmt der Bindungsabstand $d(B2-N)$ zu. Gleichermaßen verkürzen sich $d(B1-N)$ und $d(B3-N)$. Bei $\alpha = 90^\circ$ erreicht $d(B2-N)$ einen Maximalwert mit $1.488 \text{ \AA}$, unabhängig vom Winkel β (von 120 bis 135° variiert). Diese für 56a erhaltene Werte stehen im guten Einklang mit den längsten BN-Abständen bei größter Verdrillung in den Tris(bisorganylthioboryl)aminen¹⁵⁾. Dort erreicht α Werte bis 82° und $d(B2-N)$ bis $1.483 \text{ \AA}$.

Rechnungen am gleichsinnig verdrehten Triborylamin-System 56b ergeben bei zunehmenden Winkel γ eine BN-Bindungsverlängerung, die jedoch weniger ausgeprägt ist, verglichen mit den Effekten in 56a. Dies korreliert in erster Näherung hervorragend mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse an Tris(bisdimethylaminoboryl)amin, 52e (vgl. Abs. 3.4.5.), die zeigen, daß bei gleichsinniger Verdrehung aller Borylgruppen um 38° gegen die NB_3 -Ebene, innere BN-Abstände von $1.464 \text{ \AA}$ resultieren, also um $0.02 \text{ \AA}$ kürzer als die stark verdrehte B2-N-Bindung in den Organylthio-substituierten Triborylaminen. Eine Betrachtung der π -Ladungsdichteberechnungen für das zentrale N-Atom zeigt, daß der Stickstoff sein freies Elektronenpaar wie erwartet mit den elektronendefizienten Boratomen teilt. Die Verdrehung der B2-Einheit gegen die NB_3 -Ebene reduziert den Rückbindungsanteil in der B2-N-Bindung (Positivierung von B2) und erhöht ihn entsprechend in den B1-N- und B3-N-Bindungen (Negativierung von B1 und B3).

Die Abhängigkeit der Gesamtenergie der Systeme 56a und 56b von den H-H-Abständen b (bei einseitiger Verdrehung) und c (bei gleichsinniger Verdrehung) liefert eine weitere Möglichkeit der Betrachtung. So ergeben die Berechnungen für einen H-H-Abstand größer als $2.64 \text{ \AA}$, daß die Konformation 56a und für Werte kleiner als $2.64 \text{ \AA}$, daß die Konformation 56b energetisch bevorzugt wird. Überträgt man diese Überlegungen auf B-SR- und B-NMe₂-substituierte Triborylamine und vergleicht die berechneten Werte mit den gemessenen Bindungsabständen $d(\text{S-S}) = 3.90 \text{ \AA}$ und $d(\text{N-N}) = 2.73 \text{ \AA}$, so zeigt sich im Wesentlichen eine Übereinstimmung mit den vorhergesagten und gefundenen Strukturtypen. Betrachtet man jedoch die F-F und Cl-Cl Abstände in $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ und $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ ($2.98 \text{ \AA}$ und $3.57 \text{ \AA}$), die aus den MNDO-Berechnungen hervorgehen¹¹¹) (vgl. Abs 4.6.), so resultiert in beiden Fällen trotz des großen Wertes für $d(\text{Cl-Cl})$ die gleichsinnig verdrehte Konformation. Diese Befunde weisen darauf hin, daß zur Strukturvorhersage in Triborylaminen nicht nur der relative

Abstand $d(X-X)$ oder die Größe der Substituenten X am Bor voneinander, sondern auch die Elektronegativität bzw. die Fähigkeit von X $(pp)\pi$ -Wechselwirkungen mit den Boratomen einzugehen, berücksichtigt werden müssen.

N - BORYLIERTE BORAZINE

4.1. EINLEITUNG

Trotz der Vielzahl bekannter Borazine¹¹⁸⁾ gibt es vergleichsweise wenig N - funktionell substituierte Derivate. Beschrieben wurde neben N - silylierten Borazinen $[XB = NSiMe_3]_3$, 57,¹¹⁹⁾ noch das Hexachlorderivat $(ClB = NCl)_3$, 58¹²⁰⁾.

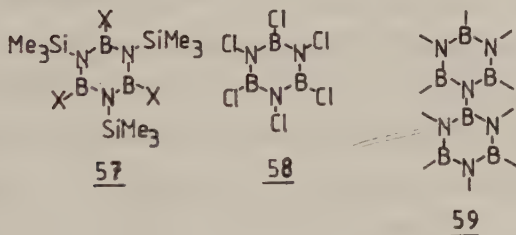
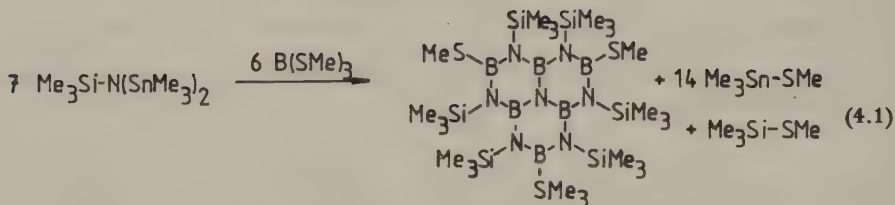


Abb. 1: Verschiedene N - substituierte Borazine

Unter N - borylsubstituierten Borazinen findet man außer BN - verknüpften Borazinylborazinen, 59¹²¹⁾ das kürzlich beschriebene perbromierte 60a,¹²²⁾. Letzteres wurde bei der Umsetzung von $VNCl_4$ mit BBr_3 erhalten. Die NMR - und MS - Daten dieser Verbindung sind jedoch nicht konsistent mit den im Nachfolgenden beschriebenen Ergebnissen. B_5N_5 - Naphthalin konnten Porter et. al.¹²³⁾, erzeugt durch pyrolytische Selbstkondensation von $N_3B_3H_6$ bei $400^\circ C$, durch seine IR - Spektren und Pulver - Röntgenaufnahme charakterisieren. Ein dreifach annelliertes Derivat des Borazins, das B_6N_7 - Phenalen mit zentraler B_3N - Einheit isolierten Gasparis und Nöth³⁸⁾¹²⁴⁾ bei der Reaktion nach (4.1).

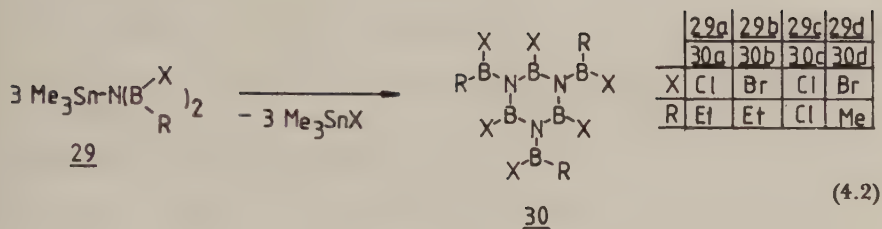


In Zusammenhang mit Untersuchungen an Tris(dihalogenboryl)aminen⁸⁹⁾ (vgl. Abs. 3.2.) gelten Verbindungen vom Typ 60a als interessant, denn Tris(dihalogenboryl)trihalogenborazine kann man als cyclische Triborylamine auffassen. Diese Heterocyklen sind auch bindungstheoretisch von Interesse: aus sterischen Gründen könnten die exocyclischen Borylgruppen bei all-planarer Geometrie π -Elektronen-dichte über $\text{BN}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen aus dem Borazin Ring abziehen und damit möglicherweise zur Destabilisierung des Borazin-Systems beitragen. Nachfolgend werden Darstellung, Stabilität und spektroskopische Eigenschaften von $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -triborylierten Borazinen beschrieben.

4.2. Darstellung borylierter Borazine

4.2.1. durch Stannazanspaltung mit Borhalogeniden

Die gemäß (2.6) und (2.8) entstehenden stannylierten Diborylamine 29a-d und 31a weisen, wie bereits erwähnt, eine geringe thermische Stabilität auf. Sie zerfallen bereits unterhalb RT unter nachfolgender Me_3SnX -Abspaltung, und liefern dabei die borylierten Borazine 30a-d und 32 nach (4.2) und (4.3) in maximal 60% Ausbeute.



Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen (-78°C bis RT^{74}) ermöglicht die Identifizierung der Zwischenstufen 29a - 29d, gibt jedoch keine Hinweise über mögliche längerkettige Produkte, die sich durch intermolekulare Me_3SnX -Abspaltung intermediär bilden könnten. Bei der Zersetzung von 31a gemäß (4.3) konnten jedoch Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden, die auf mögliche längerkettige Zwischenstufen hinweisen.

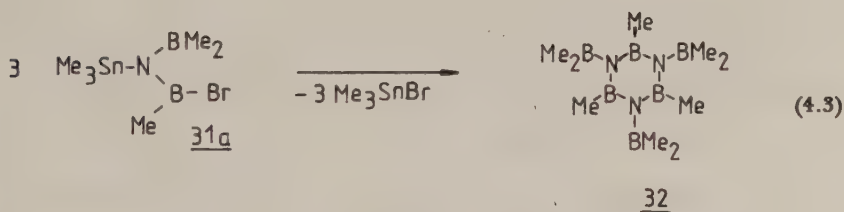


Abb. 40 zeigt die ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgte Zersetzung von 31a beim Erwärmen seiner Lösung von -78°C bis RT .

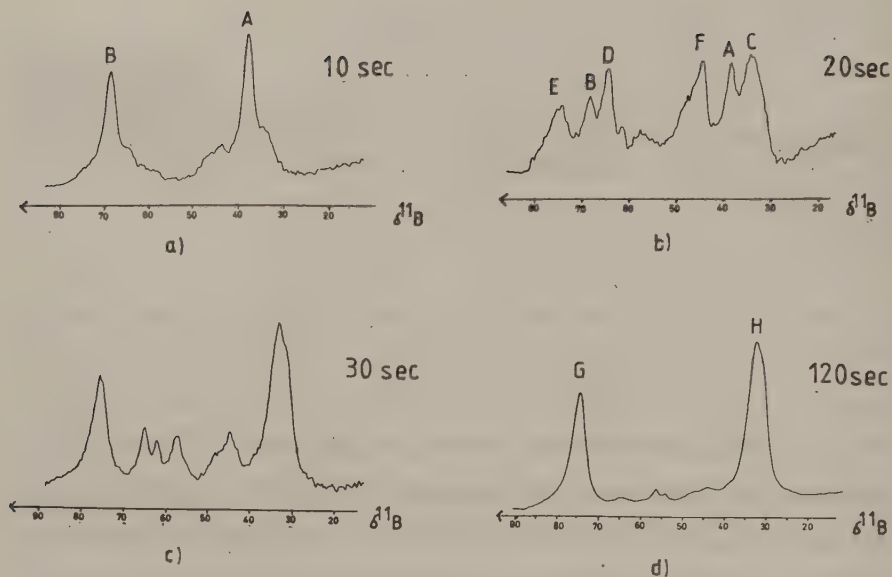
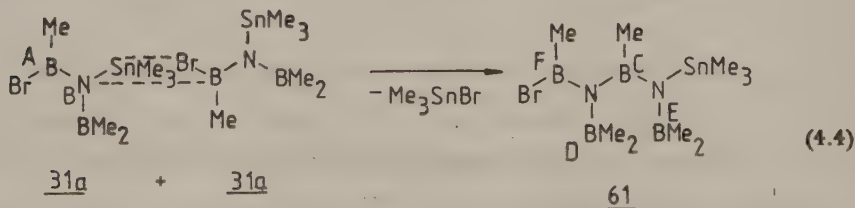


Abb. 40: ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Zersetzung von 31a

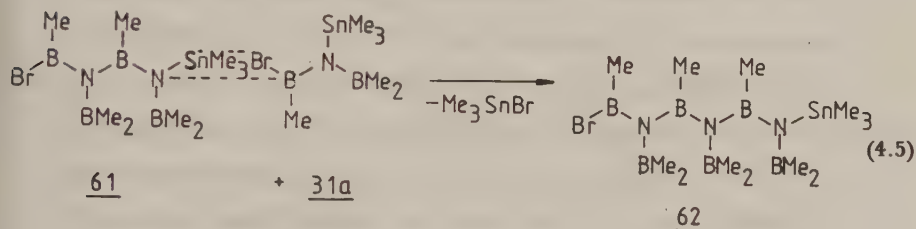
Aus Abb. 40 ist ersichtlich, daß 31a (Abb. 40a) nach kurzer Zeit in Verbindungen übergeht, die laut ^{11}B -NMR-Spektrum mehrere Boratome in unterschiedlicher Umgebung enthalten. Dies könnte man sich wie folgt vorstellen:



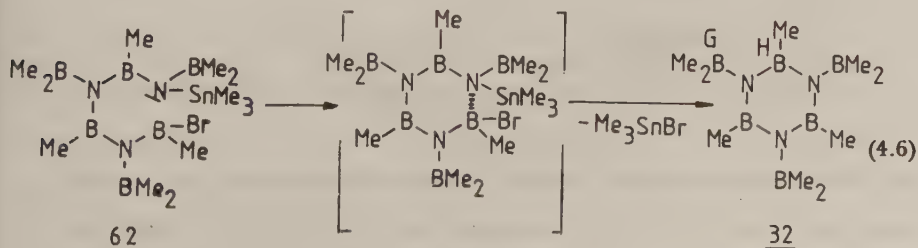
Denkbare vorgelagerte BN-Addukte werden im Gegensatz zu Untersuchungen an Reaktionen zu Diazadiboretidinen⁵¹⁾ nicht beobachtet. Der Verbindung 61 als Zwischenstufe werden die Signale C-F in Abb. 40b zugeordnet. Die Lage der

Signale **A** und **B** für 31a sind in Abs. 2.2.4. bereits diskutiert worden. **C** ist typisch für ringgebundene N_2B -Me Einheiten⁸⁾. Die Me_2B -Gruppe **E** liegt bei tieferem Feld als **B**, da die benachbarte $SnMe_3$ -Gruppe, durch ihren hohen Raumbedarf, die planare Anordnung der Me_2B -Gruppe in das von vorneherein π -Elektronenarme B_3N -System stört. **D** wandert dagegen Hochfeld bezüglich **B**, eine Folge der zusätzlichen π -elektronischen Absättigung des Boratoms **C** durch ein weiteres N-Atom. $\delta^{11}B$ 49 ppm für **F** liegt bei höherem Feld, als in vergleichbaren Triborylaminen (vgl. Abs. 3.3.5).

Die 5-gliedrige BN-Kette 61 sollte (4.5) mit einem weiteren Molekül 31a zur 7-gliedrigen BN-Kette 62 abreagieren.



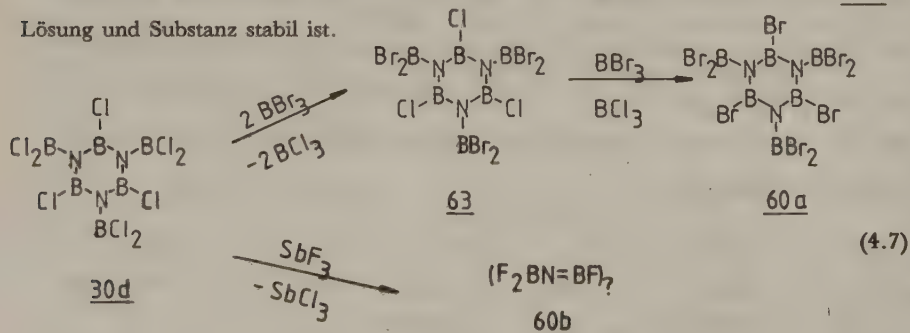
Die Signale, die dieser Verbindung 62 zugeordnet werden müßten, sollten in Abb. 40b und 40c unter den Signalen der Vorstufe 61 liegen; daher ist das Auftreten von 62 nicht eindeutig zu belegen. 62 könnte anschliessend unter intramolekularer Me_3SnBr -Abspaltung (vgl. 4.6) in das borylierte Borazin 32 (Abb. 40d G und H), oder unter weiterer intermolekularer Me_3SnBr -Abspaltung in eine 9-gliedrige BN-Kette übergehen.



Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu der Gasphasenpyrolyse⁴⁴⁾ von Silylaminoboranen, bei der eine intramolekulare Me_3SiHal - Eliminierung aufgrund der großen freien Weglänge zwischen den Teilchen in der Gasphase zu den monomeren Borazinen stattfindet.

4.2.2. Darstellung borylierter Borazine durch Umhalogenieren.

Perchloriertes boryliertes Borazin, 30d, läßt sich gemäß (4.7) mit BBr_3 unter quantitativem Cl/Br - Austausch in $(\text{Br}_2\text{BN}=\text{BBr})_3$, 60a, überführen. Nach ^{11}B - NMR - spektroskopischer Untersuchung des Reaktionsgemisches werden in den ersten Reaktionsschritten nur die exocyclischen Cl - Atome unter Bildung von 63 ausgetauscht. Erst nach längerem Kochen in BBr_3 werden auch die Ringchloratome ersetzt, wobei die Bildung von gasförmigem BCl_3 die Transhalogenierung entropisch begünstigt. Bei 60a handelt es sich im Gegensatz zu an anderer Stelle beschriebenen Charakteristika¹²²⁾ um einen sehr stark hydrolyse - empfindlichen Feststoff, der bei 220°C unter Zersetzung schmilzt, und längere Zeit bei 100°C in Lösung und Substanz stabil ist.

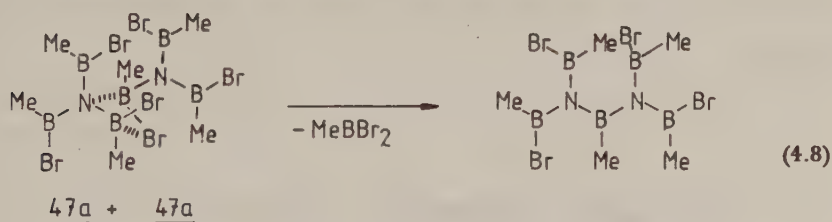


Die Bildung des perfluorierten Derivats 60b durch Fluorierung an 30d mit Antimontrifluorid nach (4.7b) verläuft quantitativ laut ^{11}B - NMR - spektroskopischer Verfolgung der Reaktion. Bei der Aufarbeitung isoliert man jedoch lediglich

gasförmiges BF_3 neben einem nichtflüchtigen, in Pentan, CH_2Cl_2 , Toluol sowie Et_2O , unlöslichen Rückstand. Die Vermutung liegt nahe, daß das Borazin 60b in Analogie zum perfluorierten Triborylamin 43a (vgl. Abs. 3.2.2.) eine hohe Zersetzungstendenz aufweist, wobei nicht geklärt ist, ob es sich hier tatsächlich um ein 6 - Ring - System handelt.

4.2.3. Thermolyse von Alkyl/Halogen - substituierten Triborylaminen

Wie in Abs. 3.3. bereits erwähnt, zersetzen sich die Tri(alkylhalogenboryl)amine vom Typ 47 unter vergleichsweise milden Bedingungen in borylierte Borazine. Dies ist einerseits eine Folge der hohen Lewis - Acidität der Borylgruppen in diesen Vertretern, andererseits der Wanderungstendenz ihrer Halogenatome, die höher ist, als in Alkylgruppen. Daher kommt es zur spezifischen Abspaltung von Alkylbordi-halogeniden. So könnten sich gemäß (4.8) zwei Triborylamin Moleküle unter RBX_2 - Abspaltung zu einer 5 - gliedrigen BN - Kette kondensieren.



Eine ähnliche Folgereaktion mit weiterem 47 zu einer siebengliedrigen BN - Kette und anschliessender intramolekularen Cyclisierung hätte schliesslich die Bildung des borylierten Borazins vom Typ 30 zur Folge. In Abb. 41 wird die ^{11}B - NMR - spektroskopische Verfolgung der Thermolyse von 47b in C_6D_6 wiedergegeben.

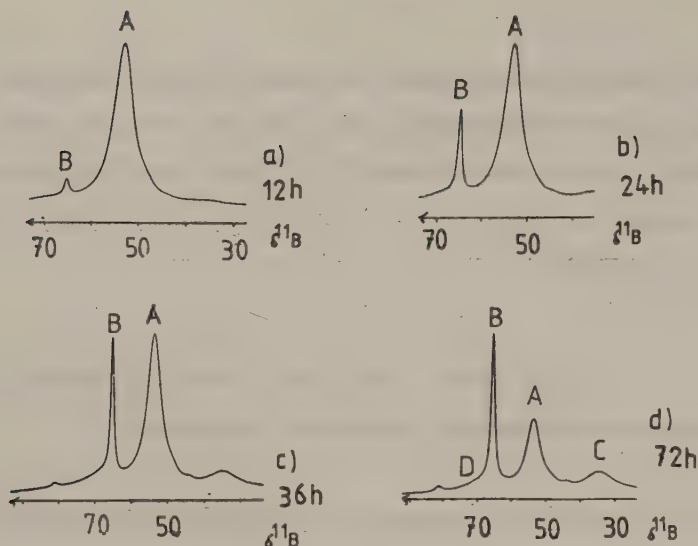
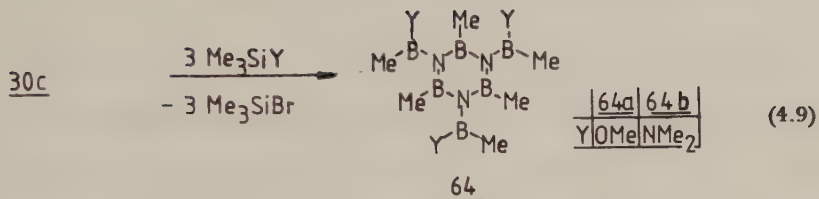


Abb. 41: ^{11}B - NMR - spektroskopische Verfolgung
der Zersetzung von 47b bei 100°C

Signal A (53.4 ppm) entspricht in Abb. 41 dem Triborylamin 47b, Signal B (62.8 ppm) wird EtBBr_2 zugeordnet. Im Laufe der Thermolyse entwickeln sich zwei Signale C (34.3 ppm) und D (68.2 ppm), welche dem borylierten Borazin 30b entsprechen.

4.2.4. Reaktion von 30c mit MeOSiMe_3 und $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$

Die Eintopfreaktion von $\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Me}]_3$, 47a, mit MeOSiMe_3 bzw. $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ zu 48 [vgl. (3.17)] wird von einer Nebenreaktion gemäß (4.2) begleitet. Danach gehen etwa 5% der Zwischenstufe 29c in das borylierte Borazin 30c unter Abspaltung von Me_3SnCl über. 30c reagiert mit eingesetztem MeOSiMe_3 bzw. $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ analog zu (3.17) unter Bildung der entsprechenden funktionell substituierten Borazine nach (4.9).



Die Borazine 64a und 64b weisen eine hohe thermische Stabilität ($> 200^\circ\text{C}$ in Substanz) auf. Die Kernresonanzdaten werden im folgenden vergleichend diskutiert.

4.3. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an borylierten Borazinen

Die NMR - Daten der im vorigen beschriebenen borylierten Borazine, sind in Tab. 19 mit Vergleichsverbindungen zusammengefaßt. Sie belegen Dreifachkoordination an Bor - und Stickstoffatomen. Allen Borylborazinen gemeinsam ist die außergewöhnlich geringe Abschirmung der Methylprotonen, der borgebundenen C - Atome, und der Borkerne der exocyclischen Borylgruppen. Wie Vergleichsverbindungen aus Tabellen 2 - 14 zeigen, gibt es keine $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{11}\text{H}$ - Werte für Borylgruppen, die bei vergleichbarem Strukturelement NBX_2 bei noch tieferen Feld liegen. Damit übertreffen die Borylgruppen von 30a - 30d, 60a und 60b sowie 32 die Borylgruppen von vergleichbaren Triborylamine (vgl. Kap. 3). Die Abschirmungsverluste $\Delta^{11}\text{B}$ von 32, 30a, 30b und 30c gegenüber den Aminoboranen $\text{Me}_2\text{B} - \text{NMe}_2$, $\text{Et}(\text{Cl})\text{B} - \text{NMe}_2$, und $\text{Me}(\text{Br})\text{B} - \text{NMe}_2$ betragen 30.1 bzw. 27.8 und 27.5 ppm und für die Dihalogenborylgruppen in 30d und 60a im Vergleich zu $\text{Cl}_2\text{B} - \text{NMe}_2$ und $\text{Br}_2\text{B} - \text{NMe}_2$ 17 bzw. 20.8 ppm, d.h. die $\delta^{11}\text{B}$ - Werte der X_2B - Gruppen der borylierten Borazine entsprechen nahezu mit denen der entsprechenden Dimethyl - und Monomethylborhalogeniden bzw. den Bortrihalogeniden. Die Ring - Stickstoff - Atome tragen somit nicht zur Erhöhung der Elektronendichte an den Borylgruppen über $\text{BN}(\text{pp})\pi$ - Bindungen bei⁹⁵). In allen hier untersuchten borylierten Borazinen liegen chemisch und magnetisch äquivalente $\text{R}_2\text{B} -$, $\text{R}(\text{Br})\text{B} -$ bzw. $\text{X}_2\text{B} -$ Substituenten an Borazin - Ringen¹²⁵) vor. Bis - 60°C wird in den ^1H - NMR - Spektren von 32 und 30c keine Aufspaltung von Signalen der CH_3B - Gruppen beobachtet.

Die ^{11}B - NMR - Signale der exocyclischen Borylgruppen sind deutlich von jenen des Borazin - Rings abgesetzt und zeichnen sich durch größere Linienbreiten aus.

Tab. 19: Kernresonanzspektroskopische Daten der borylierten Borazine

Verb.	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ ($h_{1/2}$) ppm (Hz)	$\delta^{14}\text{N}$ ($h_{1/2}$) ppm (Hz)	$\delta^1\text{H}$ (B-R) ppm	$\delta^{13}\text{C}$ (B-C) ppm
$\overset{\text{A}}{(\text{Me}_2\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{Me})}_3$	<u>32</u>	74.7 (24.6) A 33.2 (204) B	- 218 (148)	0.82 A 0.30 B	
$\overset{\text{A}}{[\text{Et}(\text{Cl})\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{Et}]}_3$	<u>30a</u>	64.2 (430) A 34.9 (235) B	- 232 (130)	0.8** 0.8**	22.8 A 13.0 B
$\overset{\text{A}}{[\text{Et}(\text{Br})\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{Et}]}_3$	<u>30b</u>	69.3 (460) A 34.6 (320) B	- 228 (173)	0.9** 0.9**	21.9 A 12.7 B
$\overset{\text{A}}{[\text{Me}(\text{Br})\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{Me}]}_3$	<u>30c</u>	65.3 (360) A 33.5 (300) B	- 221 (150)	1.20 A 0.51 B	19.7 A 5.9 B
$\overset{\text{A}}{(\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{Cl})}_3$	<u>30d</u>	47.8 (180) A 28.6 (170) B	- 238 (140)		
$\overset{\text{A}}{(\text{Br}_2\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{Br})}_3$	<u>60a</u>	46.5 (320) A 24.8 (230) B	- 222 (160)		
$\overset{\text{A}}{(\text{F}_2\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{F})}_n$	<u>60b</u>	18.2 (-) A 26.3 (-) B	-		
$\overset{\text{A}}{[\text{Me}(\text{OMe})\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{Me}]}_3$	<u>64a</u>	43.5 (*) A 34.2 (*) B	- 240 (120)	0.47 A 0.30 B	
$\overset{\text{A}}{[\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{Me}]}_3$	<u>64b</u>	40.8 (*) A 33.9 (*) B	- 239 (95)	0.63 A 0.27 B	
$(\text{Me}-\text{B}=\text{N}-\text{H})_3$	8)	34.5	- 290	0.35	
$(\text{Cl}-\text{B}=\text{N}-\text{H})_3$	8)	30.3	- 280		
$(\text{Br}-\text{B}=\text{N}-\text{H})_3$	8)	28.6	- 274		
$(\text{F}-\text{B}=\text{N}-\text{H})_3$	8)	25.1	- 313		

LM: ^1H : CH_2Cl_2 , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N : C_6D_6

Die Ring - Boratome erfahren im Vergleich mit Borazinen $[XB = NH]_3$ ($X = CH_3$, Cl, Br) eine geringe, aber signifikant bessere Abschirmung ($\Delta^{11}B$ 2 - 4 ppm). Da die Abschirmung der Borkerne in erster Näherung linear mit der π - Ladungsdichte am Boratom korreliert⁹⁵⁾, steht diesen in den Borylborazinen offensichtlich mehr π - Elektronendichte über $BN(pp)\pi$ - Bindungen zur Verfügung als in den Vergleichsborazinen. Dies müßte zu einem stärkeren Entzug von π - Elektronendichte von den N - Atomen führen und damit zu einem Abschirmungsverlust an den ^{14}N - Kernen relativ zu den Vergleichsverbindungen. Dies ist tatsächlich der Fall, doch übertrifft $\Delta^{14}N$ den Anteil, den man qualitativ als Folge stärkerer $(pp)\pi$ - Wechselwirkungen zwischen Bor - und Stickstoff - Atomen erwarten kann. Die $\delta^{14}N$ - Werte nähern sich jenen der Triborylamine (vgl. Kap. 3). Somit beeinflußt der Boryl - Substituent offenbar auch über σ - Effekte die Abschirmung am Stickstoff nicht unbeträchtlich.

Da Chlor - Atome besser als Brom - Atome ein Elektronendefizit am Boratom durch schwache $ClB(pp)\pi$ - Bindungen ausgleichen können, fällt der Abschirmungsverlust $\Delta^{14}N$ mit 41.5 ppm in 30d am geringsten aus. Für den Abschirmungsverlust $\Delta^{14}N$ und den Abschirmungsgewinn $\Delta^{11}B$ der Ringatome in 60a ist u.a. auch der Anisotropieeffekt der Bromatome mit verantwortlich, da die Br - Substituenten des Borazin - Rings den jeweils flankierenden Br_2B - Gruppen räumlich eng benachbart sind.

Die kernresonanzspektroskopischen Daten entsprechen einer Struktur 65 (Abb. 42), die durch eine sehr starke Verdrillung der exocyclischen Borylgruppen gegen die Borazin - Ringebene charakterisiert ist. Wahrscheinlich stehen sie sogar orthogonal zu ihr, wodurch $(pp)\pi$ - Wechselwirkungen zwischen den Boratomen der Borylgruppen und den Ring - Stickstoff - Atomen fehlen. Dieses Modell hat Dehnicke¹²²⁾ für 60a bereits vorgeschlagen.

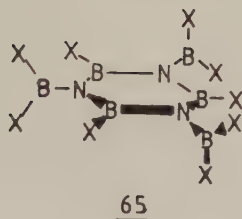


Abb. 42: Strukturmodell von borylierten Borazinen

Bestätigt wird diese Interpretation durch die mit der in 30d vergleichbaren Abschirmung des Borkerns im $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, dessen Si_2NB -Ebene nach Modellen fast orthogonal zur NBCl_2 -Ebene stehen muß.

4.4. Massenspektrometrische Untersuchungen an borylierten Borazinen

Auch die elektronenstoßinduzierten Fragmentierungen der Borazine 60a, 32, 30c und 30d bestätigen das Strukturmodell 65. Die Schemata 24 bis 27 interpretieren die beobachteten Peaks, deren Isotopenmuster gut mit den berechneten¹⁰⁴⁾ übereinstimmen (vgl Abb. 43).

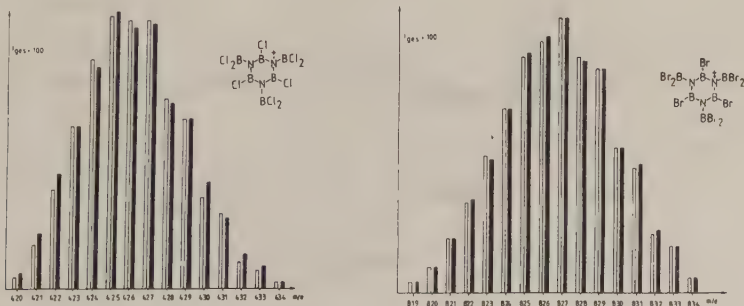
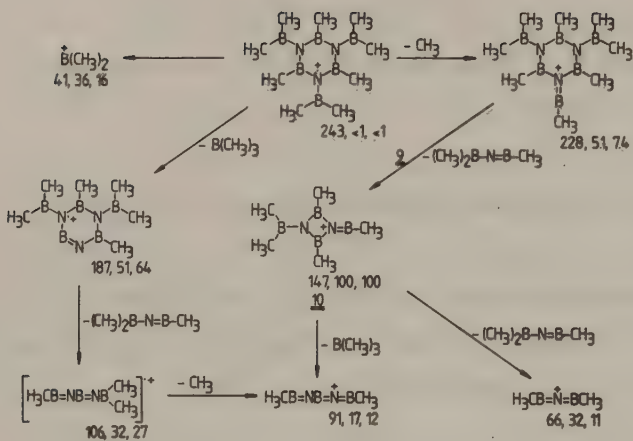
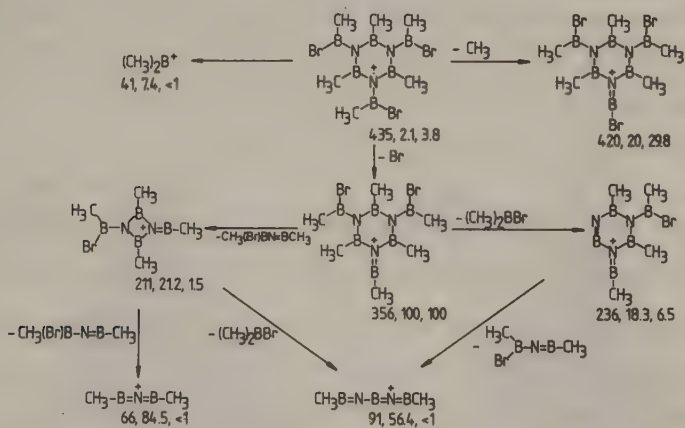


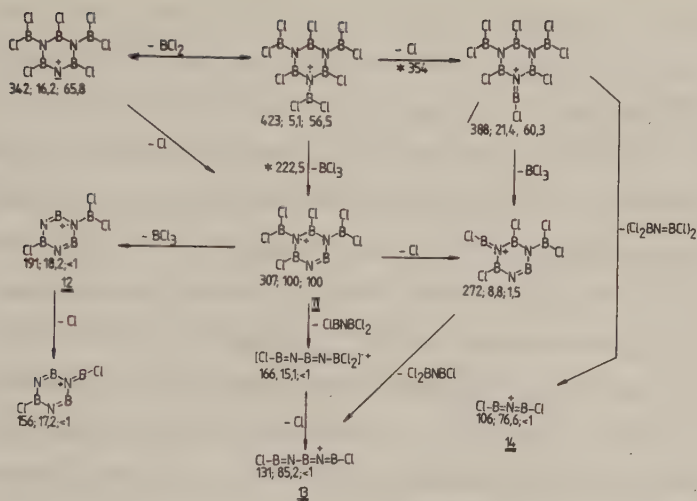
Abb. 43: Vergleich von gefundener (■) und berechneter (□) Isotopenmuster der Molekülonen von 30d und 60a



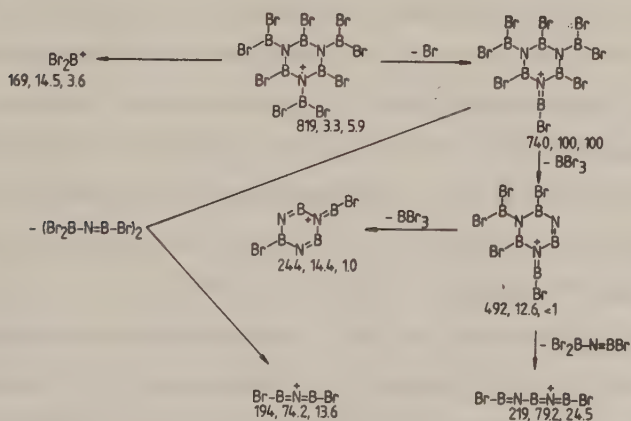
Schema 24: Massenspektrometrische Fragmentierung von 32 (m/e; rel. Intensität bei 70 und 15eV, bez. auf ^{11}B)



Schema 25: Massenspektrometrischer Abbau von 30c (m/e; rel. Intensität bei 70 und 15eV, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br)



Schema 26: Massenspektrometrische Fragmentierung von 30d (m/e ; rel. Intensität bei 70 und 15eV, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl)



Schema 27: Massenspektrometrischer Abbau von 60a (m/e ; rel. Intensität bei 70 und 15eV, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br)

In allen Fällen ist das Molekül-Ion das Ion mit der höchsten Masse. Im Gegensatz zu den Massenspektren einfacher Borazine, etwa von $(\text{HN}=\text{BX})_3$ mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}^{126}$) ist bei allen hier untersuchten Verbindungen der Molekülpeak nicht Basispeak. Molekül-Ionen treten nur mit geringer Intensität auf; eine Ausnahme bildet M^+ von 30d bei 15 eV (Schema 26), Folge der besseren Stabilisierung des Kations durch Chlor-Substituenten bei Ionisierung aus einem π -Niveau. Die Rolle des Basispeaks übernehmen bei den bromsubstituierten Borazinen 60a, 30c, die Fragmente $(\text{M}-\text{Br})^+$, während ein erster Schritt beim Abbau von 32b unter Verlust einer Methylgruppe nun zu einem Ion $(\text{M}-\text{Me})^+$ mit relativ geringer Intensität führt. Hieraus spaltet sich das Iminoboran $\text{Me}_2\text{B}-\text{N}=\text{BMe}$ zum Diazadiboretidin-Ion m/e 147 ab, welches den Basispeak bildet.

Einen vergleichbaren Abbau findet man auch bei 30c (Schema 25), wobei M^+ wegen der relativ schwachen BrB -Bindung keine Methylgruppe, sondern zuerst ein Br -Atom verliert. Im Gegensatz dazu entstehen beim Abbau der perhalogenierten Derivate 60a, 30d keine Diazadiboretidin-Fragmente. Vielmehr bleibt deren Borazin-Gerüst so lange erhalten, bis nach zweimaligem Eliminieren von BX_3 bei 30d bzw. bei einmaligem im Fall von 60a nichtcyclische Fragmente die Ladung übernehmen können. So führt in einem Einstufenprozeß die durch einen metastabilen Übergang belegte Eliminierung von BCl_3 aus dem Molekül-Ion von 30d zum Radikalkation m/e 307, das nach mehrfacher BCl_3 -Abspaltung unter Ringerhalt das Radikal-Kation m/e 191 bildet (Schema 26).

Das bei der Darstellung von 60a nach (4.8) als Zwischenstufe auftretende gemischt-halogenierte Borazin 63 kann im Massenspektrum der Reaktionsprodukte eindeutig auf Grund des $(\text{M}-\text{BX}_2\text{Y})^+$ -Peaks ($\text{X} = \text{Br}, \text{Y} = \text{Cl}$) und dem Isotopenmuster der Fragment-Ionen nachgewiesen werden¹⁰⁴).

Dem Abbau der Borazine gemeinsam ist somit die Bildung stabiler Ionen durch Eliminierung von BR_3 bzw. BX_3 sowie von N-borylierten Iminoboranen. Sowohl durch Ringverengung als auch durch BX_3 -Eliminierung entstehen Fragment-Ionen, in denen die exocyclischen Boryl-Substituenten Koplanarität mit dem BN-Ringsystem leichter als im Ausgangssystem erreichen und dadurch zur Stabilität der Fragment-Ionen beitragen. Besondere Stabilität kommt u.a. den Bruchstück-Ionen vom Typ $\text{X}-\text{B}=\text{N}-\text{B}=\text{N}-\text{B}-\text{X}^+$ und $\text{X}-\text{B}=\text{N}-\text{B}-\text{X}^+$ zu. Letzteres tritt auch beim Abbau von Diboryl- und Triborylaminen in hoher relativer Intensität auf. Es ist anzunehmen, daß sie z.B. unter Eliminierung von Diazadiboretidinen aus $(\text{M}-\text{X})^+$ entstehen.

Die Intensität vergleichbarer doppelt geladener Fragment-Ionen ist unterschiedlich und nimmt bei 70 eV in der Reihe $\underline{32} < \underline{30c} < \underline{60a} < \underline{30d}$ zu. Man kann dies als Indiz für die in dieser Reihe zunehmende Stabilisierung der positiven Ladung durch das Borazin-Ringsystem werten, da die Chlor-Substituenten mesomer und induktiv die Ladung im Ringsystem stabilisieren. Beleg hierfür ist das Auftreten des Radikalkations $\text{B}_5\text{N}_3\text{Cl}_5^{2+}$ beim Abbau von 30d in ungewöhnlich hoher Intensität (22.9%). Entsprechende Fragmente findet man naturgemäß beim Zerfall des Br-Derivats 60a nur in untergeordnetem Maße und bei 32 und 30c nicht mehr. Dieser Befund steht in Einklang mit dem Verhalten carboaromatischer Ringsysteme unter gleichen Bedingungen¹²⁷⁾. Die weniger zur Stabilisierung der Ladung beitragenden Methyl-Substituenten in 32, 30c dürften eine der Ursachen für den bevorzugten Abbau der Tochter-Ionen unter Ringkontraktion bzw. unter Bildung offenkettiger Fragmente sein. Somit unterscheiden sich die Fragmentierungen von 30c, 30d, 32 und 60a beträchtlich von derjenigen, die für die einfachen Borazine¹²⁸⁾ gefunden wurden. Sie ist bedingt durch die Gegenwart der Borylgruppen, die eine BX_3 -Eliminierung begünstigen.

4.5. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die IR - Spektren der Verbindungen 30a, 30c, 30d, und 60a (vgl. Abb. 44) kann man anhand von Vergleichsspektren einfacher Borazine bzw. Aminoborane¹²²⁾¹²⁹⁾ auswerten.

Sie zeichnen sich durch je eine starke Bande im Bereich von $1390 - 1345 \text{ cm}^{-1}$ aus, die der antisymmetrischen BN - Valenzschwingung des Borazin - Rings zuzuordnen ist. Typisch für diese Bande ist eine deutlich erkennbare ^{10}BN - Schulter bei höherer Wellenzahl. Wenig intensiv ist hingegen die zweite, zweifach entartete νBN - Schwingung bei 1450 cm^{-1} . In Anlehnung an die Beschreibung des Schwingungsspektrums für 60a¹²²⁾ kann man den exocyclischen BN - Schwingungen Banden bei 1025 bis 1080 cm^{-1} zuordnen. Während die Banden der BN - Ringschwingungen nur geringe Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich mit jenen der Borazine des Typs $(\text{HN} = \text{BX})_3$ ¹²⁹⁾ erfahren, zeigen die BN - Schwingungen der X_2BN - Einheit eine drastische langwellige Verschiebung, die sie in den Bereich der BN - Einfachbindungen, z.B. von Amin - Boranen, $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BX}_3$ ¹³⁰⁾, rückt. Da diese Bandenlage¹²²⁾ auch in den IR - Spektren der hier behandelten Vertretern gefunden wird, unterstützt dieser Befund das aus NMR - Daten abgeleitete Bindungsmodell 65 (Abb. 42).

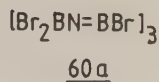
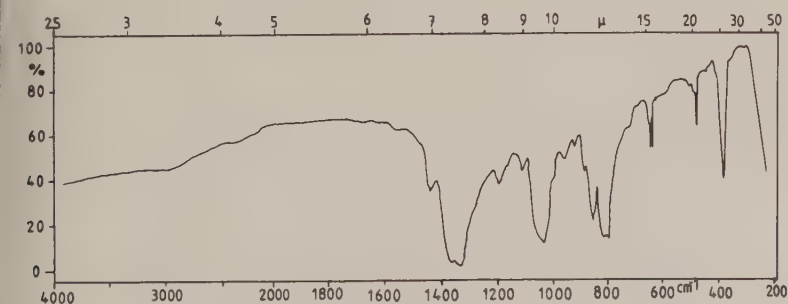
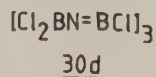
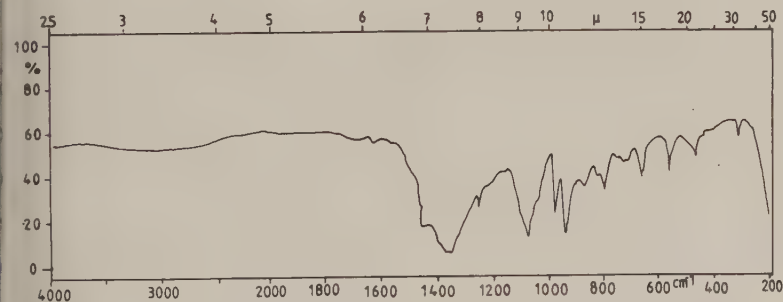
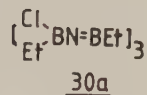
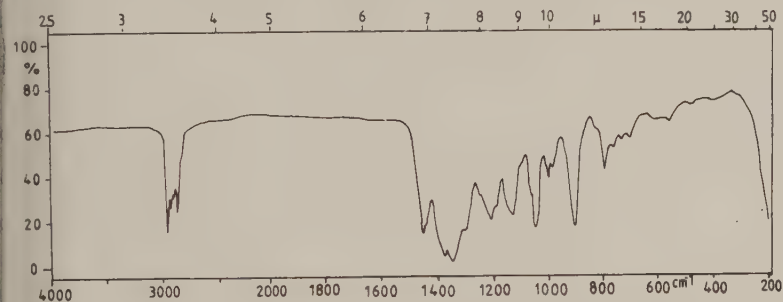
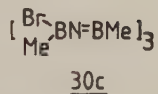
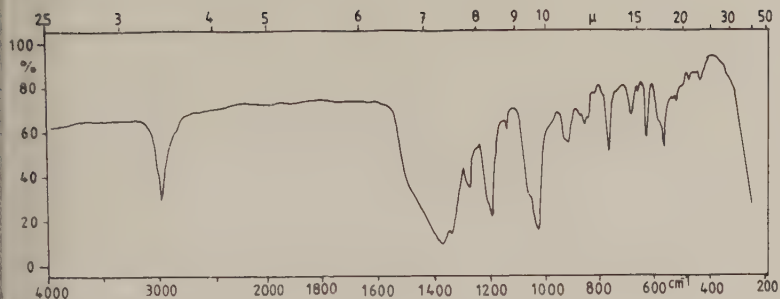


Abb. 44: IR - Spektren einiger borylierten Borazine

EXPERIMENTELLER TEIL

ALLGEMEINES ZU ARBEITSTECHNIK UND ANALYTIK

Aufgrund der Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden sämtliche Versuche unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Geräte (Schlenkgefäße), NMR - Röhren wurden im ÖV ausgeheizt und mit nachgereinigtem Stickstoff gefüllt.

Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden mit Natrium, P_2O_5 , und $LiAlH_4$ getrocknet, entgast und mit Stickstoff gesättigt.

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen die Geräte VARIAN EM - 360 (1H), VARIAN FT - 80 (^{11}B , ^{13}C , ^{119}Sn), JEOL FX - 90Q (1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{119}Sn , ^{19}F) und BRUKER WP - 200 (1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^{17}O) zur Verfügung. Als Standards dienten internes TMS (1H , ^{13}C , ^{29}Si), internes $CDCl_3$ ($\delta^{13}C$ 77.0 ppm), C_6D_6 ($\delta^{13}C$ 128.0 ppm), externes $BF_3 \cdot OEt_2$ (^{11}B), externe 1M wäßrige Lösung von $AlCl_3$ (^{27}Al), externe gesättigte wäßrige Lösung von $NaNO_3$ (^{14}N), $SnMe_4$ (^{119}Sn).

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung relativ zum Standard ein positives Vorzeichen.

Die Aufnahme der Infrarotspektren (Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Festsubstanzen in Nujol - bzw. Hostafionsuspensionen) erfolgte mit einem PERKIN - ELMER 325 IR - Spektrometer. Massenspektren wurden mit einem VARIAN ATLAS CH - 7 aufgenommen. Flüssigkeiten wurden über den Gaseinlaß zugeführt, schwerflüchtige Feststoffe in einem Glasröhrchen oder Alu - Tiegel direkt vor die Ionenquelle gebracht.

Zur Berechnung von Isotopenmustern stand ein Rechner OLIVETTI P6060 mit den Programmen MOLMAS, MASPEC und MASFIT¹⁰⁴⁾ zur Verfügung. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Die C -, H -, und N - Gehalte wurden durch Verbrennung im mikroanalytischen Labor des Hauses bestimmt. Einige Werte liegen wegen unvollständiger Verbrennung bei hohem B -, oder Sn - Gehalt niedriger als berechnet. Fehler entstanden ebenfalls bei sehr empfindlichen Verbindungen, wegen unzureichender Schutzmaßnahmen bei der Einwaage. Der Borgehalt wurde nach Hydrolyse der Probe als Mannitoborsäure alkalimetrisch bestimmt. Halogenide wurden argentometrisch in salpetersaurer Lösung mit einem HILLERKUS - Titrigraphen SBR - 2C erfaßt.

Ausgangsverbindungen

Handelspräparate

Neben den an den Chemikalienausgaben der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden folgende Handelspräparate eingesetzt: NH_3 , MeNH_2 , Me_2NH , BF_3 , Me_3SiCl , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (BASF - AG); BCl_3 , BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); Isopropylbromid, Ethylbromid, SbF_3 , SbF_5 , C_6D_6 (Fluka); MeCl (Schießl - München); $n\text{BuLi}$, $t\text{BuLi}$ (Metallgesellschaft); NaNH_2 , Al , NaOMe , SnCl_4 , C_6F_{14} (Merck).

Nicht selbst dargestellte Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden zur Verfügung gestellt: Ph_2BBr (H. PRIGGE), $\text{MeN}(\text{SnMe}_3)_2$ (B. WRACKMEYER), GaBr_3 , BI_3 (C. EURINGER), $t\text{BuBBr}_2$ (T. FRANZ).

Nach Literaturvorschriften dargestellte Ausgangsverbindungen

$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2^{120}$, $\text{Me}_3\text{SiOMe}^{121}$, $\text{SnMe}_4^{122)123}$ Me_3SnCl , $\text{Et}_3\text{SnCl}^{124}$,
 $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$, $\text{N}(\text{SnEt}_3)_3^{88)125}$, $\text{iPrN}(\text{SnMe}_3)_2$, $\text{tBuN}(\text{SnMe}_3)_2^{126}$,
 $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2^{127}$, $\text{B}(\text{NMe}_2)_3^{128}$, Me_2NBCl_2 , $\text{Me}_2\text{NBBBr}_2^{129}$,
 $\text{Pb}(\text{SMe})_2^{130}$, iPr_2BCl , iPrBCl_2^{131} , MeBBBr_2^{119} , $\text{Me}_2\text{BBr}^{132}$, $\text{Et}_2\text{BCl}^{133}$,
 EtBBBr_2 , EtBCl_2^{119} .

VERSUCHE ZU KAPITEL 1

Die, bei den meisten Reaktionen entstehenden, Alkylzinnhalogenide wurden nach dem Abtrennen (durch Destillation oder Sublimation) mittels ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert.

$\delta^1\text{H}$: Me_3SnCl 0.61 ppm; Me_3SnBr 0.73 ppm;
 Me_2SnCl_2 1.15 ppm; Me_2SnBr_2 1.33 ppm¹⁴⁵⁾

Versuch 1.1: Darstellung der Verbindungen 20a – 20d, 21a – 21e und weiterer Stannylaminoborane, die in Tab. 20 und 21 aufgeführt sind.

Diethylborylbis(trimethylstannyl)amin, 20a

8.4 g (16.7 mmol) Tris(trimethyl)stannylamin, 1, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden unter Rühren mit 1.7 g (16.7 mmol) Et_2BCl in 5 ml CH_2Cl_2 bei -78°C tropfenweise innerhalb 1 h versetzt. Nach Auftauen auf RT wurde das CH_2Cl_2 bei ca. 100 Torr und gebildetes Me_3SnCl (3.2 g, 97%) bei $30^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ abkondensiert. Aus dem verbleibenden RS destillierten bei $83^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 4.6 g (68%) einer farblosen zähen Flüssigkeit.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BNSn}_2$ (316.4)

Ber. C 29.26 H 6.87

Gef. C 30.38 H 6.93

Molmasse: Gef. 410.5 (MS, ^{11}B , ^{120}Sn)

(NMR – Daten siehe Tab. 2,3 und 4)

Tabelle 20: Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Stannylaminoboranen

Verbindung	Nr.	Stannylamin	Borhalogenid	ml LM	Sdp.	Ausb.
		g	g	t(h)	a) Sdp(°C)	g
		(mmol)	(mmol)	T(°C)	b) Schmp(°C)	(%)
$\text{Cl}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>8a</u>	<u>7</u>	BCl_3	10 + 40	a) 46/ÖV	
		8.2	2.4	1.0		5.9
		(20.5)	(20.5)	- 78		(91)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>18b</u>	<u>7</u>	Me_2NBCl_2	5 + 10	a) 48/ÖV	
		4.2	1.3	1.0		3.2
		(10.6)	(10.6)	- 30		(93)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>18a</u>	<u>1</u>	Me_2NBCl_2	10 + 20	a) 71/ÖV	
		5.8	1.4	0.5		4.7
		(11.5)	(11.5)	- 40		(95)
$\text{iPr}(\text{Cl})\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>12c</u>	<u>7</u>	iPrBCl_2	20 + 20	a) 34/ÖV	
		3.4	1.07	1.0		2.1
		(8.6)	(8.6)	- 78		(76)
$\text{Et}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>20a</u>	<u>1</u>	Et_2BCl	10 + 5	a) 83/ÖV	
		8.4	1.7	1.0		4.6
		(16.7)	(16.7)	- 78		(68)
$\text{Bu}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>20b</u>	<u>1</u>	Bu_2BCl	20 + 20	a) 82/ÖV	
		10.5	2.8	1.5		9.3
		(20.9)	(20.9)	- 40		(98)
$\text{iPr}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>20c</u>	<u>1</u>	iPr_2BCl	10 + 5	a) 83/ÖV	
		8.1	2.1	0.5		5.7
		(16.0)	(16.0)	- 40		(82)

$\text{Ph}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$	<u>20d</u>	<u>1</u>	Ph_2BBr	10 + 10	b) 115
		9.5	4.6	1.0	9.4
		(18.8)	(18.8)	- 78	(97)
$\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnEt}_3)_2$	<u>21a</u>	<u>22</u>	Me_2BBr	10 + 10	a) 112/ÖV
		7.0	1.4	1.0	4.7
		(11.1)	(11.1)	- 78	(92)
$\text{Et}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnEt}_3)_2$	<u>21b</u>	<u>22</u>	Et_2BCl	10 + 10	a) 121/ÖV
		7.0	1.2	1.0	5.3
		(11.1)	(11.1)	- 78	(97)
$\text{iPr}_2\text{B} - \text{N}(\text{SnEt}_3)_2$	<u>21c</u>	<u>22</u>	iPr_2BCl	10 + 10	a) 124/ÖV
		7.0	1.5	1.0	5.2
		(11.1)	(11.1)	- 78	(89)
$\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$	<u>21d</u>	<u>7</u>	Me_2BBr	10 + 10	a) 82/12 Torr
		4.1	1.3	1.5	2.6
		(10.3)	(10.3)	- 78	(93)
$\text{Me}_2\text{B} - \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3$	<u>21e</u>	<u>14</u>	Me_2BBr	10 + 10	a) 94/12 Torr
		4.3	1.3	1.5	2.7
		(10.3)	(10.3)	- 78	(91)
$(\text{Et}_2\text{B})_2\text{N} - \text{SnMe}_3$	<u>24</u>	<u>20a</u>	Et_2BCl	10 + 5	a) 71/ÖV
		3.7	0.95	0.5	2.2
		(9.1)	(9.1)	- 20	(80)
$(\text{Bu}_2\text{B})_2\text{N} - \text{SnMe}_3$	<u>24</u>	<u>20b</u>	Bu_2BCl	10 + 10	a) 100/ÖV
		8.8	3.0	0.5	7.8
		(19.0)	(19.0)	30	(96)

Tabelle 21: Analytische Daten der in Tab. 20 aufgeführten Stannylaminoborane.

Nr.	Summenformel	C	H	Hal.	N	Molmasse (MS)
<u>8a</u>	$C_7H_{18}BCl_2NSn$	Ber. 26.55	5.73	22.39	4.42	316.4
		Gef. 26.57	5.87	22.33	4.23	(317, $^{11}B^{35}Cl^{120}Sn$)
<u>18b</u>	$C_9H_{24}BClN_2Sn$	Ber. 33.24	7.44	10.90	8.61	325.3
		Gef. 33.57	7.59	9.99	8.59	(326, $^{11}B^{35}Cl^{120}Sn$)
<u>18a</u>	$C_8H_{24}BClN_2Sn_2$	Ber. 22.95	5.60	-	6.49	431.9
		Gef. 23.19	5.81	-	6.65	(434, $^{11}B^{35}Cl^{120}Sn$)
<u>12c</u>	$C_{10}H_{25}BClNSn$	Ber. 37.04	7.77	10.93	4.32	324.2
		Gef. 36.94	7.95	11.01	3.87	(325, $^{11}B^{35}Cl^{120}Sn$)
<u>20a</u>	$C_{10}H_{28}BNSn_2$	Ber. 29.26	6.87	-	-	410.5
		Gef. 30.38	6.93	-	-	(413, $^{11}B^{120}Sn$)
<u>20b</u>	$C_{14}H_{36}BNSn_2$	Ber. 36.04	7.76	-	3.00	466.8
		Gef. 35.59	7.11	-	3.20	(469, $^{11}B^{120}Sn$)
<u>20c</u>	$C_{12}H_{32}BNSn_2$	Ber. 32.86	7.35	-	3.19	438.5
		Gef. 33.54	7.80	-	3.40	(441, $^{11}B^{120}Sn$)
<u>20d</u>	$C_{18}H_{28}BNSn_2$	Ber. 42.67	5.57	-	2.76	506.6
		Gef. 43.27	5.66	-	2.55	(509, $^{11}B^{120}Sn$)
<u>21a</u>	$C_{14}H_{36}BNSn_2$	Ber. 36.04	7.78	-	3.00	466.6
		Gef. 36.20	7.90	-	2.87	(469, $^{11}B^{120}Sn$)
<u>21b</u>	$C_{16}H_{40}BNSn_2$	Ber. 38.85	8.15	-	2.83	494.7
		Gef. 38.61	8.25	-	2.94	(497, $^{11}B^{120}Sn$)
<u>21c</u>	$C_{18}H_{44}BNSn_2$	Ber. 41.36	8.48	-	2.68	522.7
		Gef. 39.33	8.26	-	2.60	(525, $^{11}B^{120}Sn$)
<u>21d</u>	$C_9H_{24}BNSn$	Ber. 39.20	8.77	-	5.08	275.8
		Gef. 40.03	9.43	-	5.12	(277, $^{11}B^{120}Sn$)
<u>21e</u>	$C_8H_{24}BNSiSn$	Ber. 32.92	8.29	-	4.80	291.8

		Gef. 32.83	7.97	-	4.76	(294, $^{11}\text{B}^{29}\text{Si}^{120}\text{Sn}$)
<u>24</u>	$\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{NSn}$	Ber. 41.85	8.25	-	-	315.7
		Gef. 39.96	8.81	-	-	(317, $^{11}\text{B}^{120}\text{Sn}$)
<u>25</u>	$\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{NSn}$	Ber. 53.33	10.60	-	3.27	427.8
		Gef. 52.97	10.82	-	3.56	(429, $^{11}\text{B}^{120}\text{Sn}$)

Versuch 1.2: Reaktion von 1 mit BCl_3 im Molverhältnis 1:1.

Zu einer Lösung von 5.0 g (9.9 mmol) 1 in 40 ml Pentan wurden unter Kühlung auf -78°C 0.8 ml (9.9 mmol) BCl_3 in 20 ml Pentan unter Rühren getropft (2h). Augenblicklich bildete sich ein farbloser Nd. Eine aus der noch gekühlten Lösung entnommene Probe, wurde unter Auftauen auf RT ^{11}B -NMR-spektroskopisch vermessen. Das zu Anfang beobachtete Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ 28 ppm verlor nach 1 min. an Intensität zugunsten eines neuen Signals bei $\delta^{11}\text{B}$ 47 ppm (10:1). Nach Auftauen des Reaktionsgemisches auf RT (3 h), wobei der Nd in Lösung ging, wurde bei ca. 100 Torr alles Flüchtige abkondensiert und der verbleibene RS der Sublimation im ÖV unterworfen. 4.6 g (78%) Me_3SnCl sublimierten bei 32°C Ölbadtemp.. Sämtliche Versuche, durch Sublimation aus dem RS ein Produkt zu isolieren, schlugen fehl. Eine Elementaranalyse durch Verbrennung scheiterte, da der farblose glasartige Feststoff sich nicht verbrennen ließ. Mit Methanol reagierte das Produkt heftig unter HCl Bildung. Eine Schmp-Bestimmung versagte, da die Substanz oberhalb 400°C schmilzt.

B 16.4% Cl 53.3%

$\delta^1\text{H}$ 0.13 ppm (SnCH_3)

$\delta^{11}\text{B}$ 28.4, 47.3 ppm (10:1)

Versuch 1.3: Reaktion von 1 mit BBr_3 im Molverhältnis 1:1

4.3 g (8.5 mmol) 1, in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden unter heftigem Rühren bei -78°C innerhalb 1.5 h tropfenweise mit 2.1 g (8.5 mmol) BBr_3 , in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Anfänglich bildete sich ein leicht bräunlicher Nd. Vor Auftauen auf RT, wurde die gekühlte Reaktionslösung ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht⁷⁴). Die zunächst beobachteten Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 26 und 47 ppm (4:1) waren auch bei RT zu beobachten. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf RT (4h) wurde CH_2Cl_2 bei ca. 100 Torr abkondensiert und gebildetes Me_3SnBr (5.2 g, 83%) bei $40^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ abdestilliert. Im RS verblieben 1.0 g eines äußerst hydrolyseempfindlichen Feststoffes, der über 400°C schmilzt und sich nicht verbrennen lies.

B 10.3 %, Br 62.4%

$\delta^{11}\text{B}$ 26.4, 47.5 ppm (4:1) in siedendem Toluol

$\delta^1\text{H}$ 0.22 ppm (SnCH_3)

Versuch 1.4: Reaktion von BBr_3 mit tBu - $\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$

7 im Molverhältnis 1:1 zum Borazin 9b

Zu 5.53 g (13.8 mmol) 7 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei -78°C 1.3 ml (13.8 mmol) BBr_3 gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , innerhalb 1 h getropft. Die ^1H -, ^{11}B -, und ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Überprüfung der Reaktionslösung während des Auftauens auf RT zeigte die Zersetzung der Zwischenstufe 8b $\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{tBu})-\text{SnMe}_3$ ab RT in Me_3SnBr und 9b an ($t_{1/2}$ ca. 6 h). CH_2Cl_2 wurde bei 100 Torr abkondensiert und Me_3SnBr (6.4 g, 27 mmol, 96%) bei $30^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ abdestilliert. Aus dem RS erhielt man durch Destillation über eine 10 cm - Vigreux - Kolonne bei $146^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 2.0 g (90 %) 9b als viskose, beim Abkühlen erstarrende Flüssigkeit., (Schmp. 86°C).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}_3\text{N}_3\text{Br}_3$ (485.5)

Ber. C 29.69 H 5.61 Br 49.37

Gef. C 29.75 H 5.66 Br 49.34

Molmasse: Gef. 483 (MS, ^{11}B , ^{79}Br), 464 (Osmometr. in CHCl_3)

Versuch 1.5: Tieftemperatur NMR – Versuch zur Reaktion von MeBBBr_2 mit 1

0.1 ml (0.3 mmol) 1 in 1.0 ml Pentan wurden unter Schütteln im 10 mm NMR – Rohr bei -78°C mit 0.03 ml (0.3 mmol) MeBBBr_2 in 0.5 ml Pentan tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde ^{11}B – NMR – spektroskopisch beim Auftauen auf RT vermessen. Es bildete sich kein Nd.

(sec)	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	Intensitätsverhältnis
10	41	–
20	43, 41	1:2
30	43, 41	1:1
50	36, 43, 41	2:4:1
70	36, 43	1:3

Versuch 1.6: Reaktion von MeBBBr_2 mit $\text{tBu} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ 7 zum Borazin
($\text{tBu} - \text{N} = \text{B} - \text{Me}$)₃ 13a

5 ml (16.9 mmol) 7 in 100 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei -78°C tropfenweise mit 1.6 ml (16.9 mmol) MeBBBr_2 in 50 ml CH_2Cl_2 versetzt. Eine der gekühlten Reaktionslösung entnommenen Probe wurde beim Auftauen auf RT ^{11}B – NMR – spektroskopisch vermessen. Nach 10 sec. wurden Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 44.3, 40.2, und 4.0 (1:10:0.5) registriert, wonach sich in 10 min. bei RT ein zusätzliches Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ 34.5 ppm ausbildete ($t_{1/2}$ ca. 30 min RT in Lösung). Nach Auftauen auf RT (3 h), Abkondensieren von CH_2Cl_2 bei 100 Torr und Abdestillieren von Me_3SnBr (7.9 g, 96%) bei $30^\circ\text{C}/\text{ÖV}$, destillierten bei $55^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 5.4 g (65%) 13a als viskose Flüssigkeit.

$C_{18}H_{42}B_3N_3$ (332.7)

Ber. C 64.93 H 12.71 N 12.61

Gef. C 64.44 H 12.57 N 12.55

Molmasse: 333 (MS, ^{11}B)

$\delta^{11}B$ 34.7 ppm; δ^1H 0.60 ppm (BMe), 1.30 ppm (tBu)

$\delta^{14}N$ - 239 ppm

Versuch 1.7: Reaktion von $EtBBr_2$ mit 7 zum Borazin ($tBu - N = B - Et$)₃ 13b.

Wie vorstehend wurden 7.4 ml (25.1 mmol) 7 in 150 ml CH_2Cl_2 mit 3.0 ml (25.1 mmol) $EtBBr_2$ in 60 ml CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der noch gekühlten Reaktionslösung trat zunächst ein Signal bei 44.7 ppm, das der Zwischenstufe 12b zugeordnet wird, auf. Während des Auftauens bildete sich ein weiteres Signal bei $\delta^{11}B$ 37.3 ppm wobei, das Erstere an Intensität verlor. Nach Auftauen und Abziehen alles Flüchtigen sowie von Me_3SnBr (11.6 g, 49 mmol, 95%) gingen bei $75^\circ C/\ddot{O}V$ 3.8 g 13b (78 %) als wenig hydrolyseempfindliche Flüssigkeit über.

$C_{15}H_{36}B_3N_3$ (290.9)

Ber. C 61.93 H 12.47 N 14.44

Gef. C 61.67 H 12.27 N 14.29

Molmasse Gef. 291 (MS ^{11}B)

$\delta^{11}B$ 36.8 ppm; $\delta^{14}N$ - 241 ppm; δ^1H 1.1 ppm (M) (BEt),

1.36 ppm (tBu), $\delta^{13}C$ 7.6 ppm ($B - \underline{C}$), 11.33 ppm ($B - C - \underline{C}$),

52.15 ppm ($N - \underline{C}$), 33.43 ppm ($N - C - \underline{C}$)

Versuch 1.8: Zersetzung von Tert. - butyl - [isopropyl(chlor)boryl] - trimethylstannylamin, 12c, zum 1,3 - Di(tert. - butyl) - 2,4 - diisopropyl - 1,3,2,4 - diazadiboretidin, 13c

1.0 g (3.1 mmol) 12c wurden 3d bei RT sich selbst überlassen und gebildetes Me_3SnCl bei RT/ÖV abgezogen (0.59 g, 95 %). Aus dem verbleibenden RS sublimierten 0.23 g 13c (60 %) in wachsartigen Kristallen vom Schmp. 56°C . Der RS bestehend aus 0.13 g einer zähen Flüssigkeit ($\delta^{11}\text{B}$ 36 ppm, $h_{1/2}$ 570 Hz).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2$ (250.1)

Ber. C 67.25 H 12.90 N 11.20

Gef. C 66.74 H 12.67 N 11.05

Molmasse 250 (MS ^{11}B), 236 (Osmometrisch in CHCl_3)

$\delta^{11}\text{B}$ 40.8 ppm; $\delta^{14}\text{N}$ -257 ppm; $\delta^1\text{H}$ 0.98 ppm (M) (BiPr),

1.21 ppm (tBu); $\delta^{13}\text{C}$ 14.0 ppm (B - C), 18.22 ppm (B - C - C),

48.78 ppm (N - C), 32.20 ppm (N - C - C)

Versuch 1.9: Reaktion von iPrBCl_2 mit $\text{Me}_3\text{Si} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$

14 zu 1,3 - Bis(trimethylsilyl) - 2,4 - diisopropyl - 1,3,2,4 - diazadiboretidin, 16

Zu 3.5 g (8.6 mmol) 14 in 20 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C unter Rühren 1.0 ml iPrBCl_2 in 10 ml CH_2Cl_2 innerhalb 1h getropft. Nach Beendigung des Zutropfens ließ man innerhalb 2h auf RT kommen. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergab, daß sich die Zwischenstufe, 15, mit $t_{1/2}$ = ca. 12h in Lösung bei RT unter Me_3SnCl Abspaltung zu 16 zersetzte. CH_2Cl_2 wurde bei 100 Torr, gebildetes Me_3SnCl bei RT/ÖV (3.2 g, 93 %) abgezogen und der RS der Sublimation unterworfen. Bei 64°C /ÖV sublimierten 0.92 g (76 %) 16 als farbloser Feststoff vom Schmp. 45°C .

$C_{12}H_{32}B_2N_2Si$ (282.2)

Ber. C 51.07 H 11.43 N 9.93

Gef. C 50.96 H 11.87 N 9.47

Molmasse: Gef. 284 (MS, ^{11}B , ^{29}Si), 260 (Osmometr. in $CHCl_3$)

Versuch 1.10: Reaktion von Me_2NBBR_2 mit 1 zu 1,3,5,7 - Tetrakis(trimethylstannyl) - 2,4,6,8 - tetrakis(dimethylamino) - 1,3,5,7,2,4,6,8 - tetrazatetraborocin, 19.

9.18 g (18 mmol) 1, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden tropfenweise unter Rühren bei $-78^\circ C$ innerhalb 1h mit 3.9 g (18.1 mmol) Br_2BNMe_2 in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die 1H -, ^{11}B -, und ^{119}Sn - NMR Spektren einer aus der gekühlten Lösung entnommenen Probe zeigte Signale, die der Zwischenstufe 18c entsprechen (NMR - Daten siehe Tab.2). 18c zersetzte sich unter Me_3SnBr - Abspaltung mit einer Halbwertszeit von ca. 4h bei RT in das Tetrazatetraborocin 19. CH_2Cl_2 wurde bei 100 Torr abgezogen und Me_3SnBr aus der Flüssigkeit bei $25^\circ C/ÖV$ abdestilliert (8.3g, 95 %). Aus dem zähen RS, der während des Destillationsversuchs bei $70^\circ C$ erstarrte, wurden durch Umkristallisieren aus Toluol 2.95 g (70 %) 19 in farblosen Kristallen vom Schmp. $182^\circ C$ erhalten.

$C_{20}H_{60}B_4N_8Sn_4$ (930.7)

Ber. C 25.81 H 6.50 N 12.04

Gef. C 24.78 H 6.44 N 11.82

Molmasse Gef. 898 (osmometr. in $CHCl_3$)

$\delta^{11}B$ 27.2 ppm; δ^1H 2.67 ppm (NMe_2),

0.31 ppm $SnMe_3$, 0.30 ppm $SnMe_3$.

VERSUCHE ZU KAPITEL 2

Vorschriften zur Darstellung der stannierten Diborylamine 29a – 29d und 31a werden im Versuchsteil von Kapitel 4 beschrieben.

Versuch 2.1: Darstellung von (Diisopropylboryl)isopropylchlorboryl- trimethylstannylamin, 28

Eine Lösung von 6.95 g (15.9 mmol) $iPr_2B-N(SnMe_3)_2$, 20c in 20 ml CH_2Cl_2 wurde unter Rühren bei $-78^\circ C$ in 1.5 h tropfenweise mit 1.98 g (15.9 mmol) $iPrBCl_2$ in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Erwärmen auf RT und Abkondensieren von CH_2Cl_2 bei ca. 100 Torr sowie von 2.8 g Me_3SnCl 89% bei 0.1 Torr destillierten bei $66-83^\circ C/\ddot{O}V$ 3.8 g 28 (67%) als klare, leichtbewegliche, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

$C_{12}H_{30}B_2ClNSn$ (364.1)

Ber. C 39.58 H 8.30 N 3.85 Cl 9.74

Gef. C 41.32 H 7.96 N 4.23 Cl 9.64

(NMR Daten siehe Tab. 6)

Versuch 2.2: Darstellung von Bis(brommethylboryl)tert. - butylamin, 33b

13.5 g (33.8 mmol) $tBu-N(SnMe_3)_2$ 7 in 20 ml CH_2Cl_2 wurden bei $-78^\circ C$ tropfenweise unter Rühren mit 12.5 g (67.5 mmol) $MeBBr_2$ innerhalb 1h versetzt. Nach Erwärmen auf RT wurde CH_2Cl_2 bei 100 Torr und Me_3SnBr bei 0.1 Torr abkondensiert. Aus dem verbleibenden RS destillierten bei $75^\circ C/12$ Torr 6.3 g 33b (66%) als klare, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (analog wurden 33a, 33c, 33d und 33e synthetisiert, Vgl. Tab. 22)

$C_6H_{15}B_2NBr_2$ (282.6)

Ber. C 25.50 H 5.35 N 4.96

Gef. C 24.44 H 5.23 N 4.70

Molmasse 281 (MS, ^{11}B , ^{79}Br)

Tab. 22 Versuchsbedingungen zur Darstellung von 33a – 33e

Verbindung	Nr.	Stannylamin	Borhalogenid	ml LM	Sdp(°C)	Ausb.
		g	g	t(h)		g
		(mmol)	(mmol)	T(°C)		(%)
$tBu - N(BCl_2)_2$	<u>33a</u>	<u>7</u>	BCl_3	20 + 10		
		4.5	2.6	1.0	48/10 Torr	1.3
		(11.3)	(22.6)	- 30		(48)
$tBu - N[B(Br)Me]_2$	<u>33b</u>	<u>7</u>	$MeBBr_2$	20 + 20		
		1.4	12.5	1.0	75/12 Torr	6.3
		(33.8)	(67.5)	- 78		(66)
$tBu - N[B(Br)Et]_2$	<u>33c</u>	<u>7</u>	$EtBBr_2$	20 + 20		
		8.1	8.1	1.0	49/ÖV	4.5
		(20.3)	(40.7)	- 78		(75)
$tBu - N[B(Cl)iPr]_2$	<u>33d</u>	<u>7</u>	$iPrBCl_2$	20 + 10		
		5.8	3.6	1.5	48/ÖV	3.5
		(14.5)	(29.1)	- 78		(87)
$Me_3Si - N[B(Cl)iPr]_2$	<u>33e</u>	<u>14</u>	$iPrBCl_2$	30 + 30		
		6.95	4.18	2	69/ÖV	***
		(16.7)	(33.5)	- 78		(84)

Tab 23 Analytische Daten von 33a – 33e

Nr	Summenformel	C	H	Hal	N	Molmasse(MS)
<u>33a</u>	$C_4H_9B_2Cl_4N$	Ber. 20.48	3.87	60.46	5.97	234.5
		Gef. 20.04	4.17	60.84	5.64	233, ^{11}B , ^{35}Cl
<u>33b</u>	$C_6H_{15}B_2Br_2N$	Ber. 25.50	5.35	–	4.96	282.6
		Gef. 24.44	5.23	–	4.70	281, ^{11}B , ^{79}Br
<u>33c</u>	$C_8H_{19}B_2Br_2N$	Ber. 30.93	6.16	–	4.51	310.7
		Gef. 31.76	6.64	–	4.37	309, ^{11}B , ^{79}Br
<u>33d</u>	$C_{10}H_{23}B_2Cl_2N$	Ber. 48.08	9.28	28.38	5.61	249.8
		Gef. 47.55	8.52	27.96	5.43	249, ^{11}B , ^{35}Cl
<u>33e</u>	$C_9H_{23}B_2Cl_2NSi$	Ber. 40.65	8.72	–	5.27	265.9
		Gef. 40.86	8.69	–	5.47	248, ^{11}B , ^{35}Cl

Versuch 2.3: Versuch zur Darstellung von $Me-N[B(Cl)NMe_2]_2$, 35a

Zu 3.63 g (10.3 mmol) $Me-N(SnMe_3)_2$ in 15 ml Toluol wurden bei $-30^\circ C$ 2.59 g (20.6 mmol) Cl_2B-NMe_2 in 10 ml Toluol unter Rühren innerhalb 1/2h getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde Toluol bei ca. 1 Torr und Me_3SnCl (3.89 g, 95%) bei 0.1 Torr abkondensiert. Aus dem verbleibenden RS sublimierten im ÖV bei einer Ölbadtemperatur von $55^\circ C$ 0.63 g, (73%) des Borazins, 36a vom Schmp. $76^\circ C$ (Lit⁷⁵) $81^\circ C$).

Versuch 2.4: Versuch zur Isolierung von $iPr-N[B(Cl)NMe_2]_2$, 35b

5.66 g (14.7 mmol) $iPr-N(SnMe_3)_2$ in 10 ml Toluol wurden tropfenweise unter Rühren bei $-30^\circ C$ mit 3.7 g (29.4 mmol) Cl_2B-NMe_2 in 10 ml Toluol versetzt. Nach dem Erwärmen auf RT und anschliessendem 3h Erwärmen auf $40^\circ C$, wurde

Toluol und Me_3SnCl (5.5 g, 95%) im ÖV abgezogen. Aus dem RS sublimierten bei $76^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 1.1 g, (66%) an 36b als farblose Kristalle vom Schmp. 116°C (Lit⁷⁶) 119°C).

Versuch 2.5: Darstellung von Bis(dimethylaminochlorboryl)trimethylsilylamin, 35c

2.17 g (5.2 mmol) $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$, 14, in 30 ml Toluol wurden bei -30°C tropfenweise unter Rühren innerhalb 1/2 h mit 1.3 g (10.4 mmol) $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NMe}_2$ in 5 ml Toluol in 1/2h versetzt. Nach Auftauen und Erwärmen auf 80°C wurde Toluol und Me_3SnCl (1.9 g, 93%) abkondensiert. Aus dem RS destillierten bei $51^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 1.2 g 35c (83%) als klare Flüssigkeit.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}$ (267.9)

Ber. C 31.39 H 7.90 N 15.69

Gef. C 31.84 H 8.01 N 15.69

Versuch 2.6: Darstellung von Bis(dimethylaminochlorboryl)trimethylstannylamin, 27

In 1/2h tropfte man bei -20°C zu 2.65 ml (8.6 mmol) $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$, 1, gelöst in 5 ml Pentan, 2.2 g (17.5 mmol) $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NMe}_2$, ebenfalls in 5 ml Pentan. Nach Beendigung des Zutropfens und Erwärmen auf RT wurde Pentan und Me_3SnCl (3.3 g, 96%) i. Vak. abgezogen. Aus dem zähen RS destillierten bei $77^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 2.8 g 27 (89%) als klare Flüssigkeit.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Sn}$ (358.5)

Ber. C 23.45 H 5.90 Cl 19.78 N 11.72

Gef. C 23.80 H 5.92 Cl 19.63 N 12.74

Molmasse 359 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl , ^{120}Sn)

Versuch 2.7: Darstellung von Bis(dimethylaminochlorboryl)tert. - butylamin, 37a

7.0 g (17.5 mmol) 7 in 5 ml Toluol wurden bei -20°C unter Rühren tropfenweise in 1/2h mit 4.4 g (35 mmol) $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NMe}_2$ in 5 ml Toluol versetzt. Nach Erwärmen auf RT wurden zur Vervollständigung der Umsetzung weitere 5h bei 80°C gehalten. Toluol zog man anschliessend bei 1 Torr, Me_3SnCl (6.5 g, 94%) bei 0.1 Torr ab. Aus dem RS sublimierten bei $63^{\circ}\text{C}/\text{ÖV}$ 3.6 g 37a, (83%) in farblosen Kristallen vom Schmp. 75°C .

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_3$ (251.8)

Ber. C 38.16 H 8.41 N 16.69 Cl 28.16

Gef. C 36.91 H 8.67 N 16.26 Cl 28.43

Molmasse Gef. 251 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl), 239 (Kryoskop. in Benzol)

Versuch 2.8: Darstellung von Bis(dimethylaminobromboryl)tert. - butylamin, 37b.

Eine Lösung von 11.8 g (55.2 mmol) $\text{Br}_2\text{B}-\text{NMe}_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C zu einer Lösung von 11.0 g (27.6 mmol) 7 in 15 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach Auftauen auf RT und Abziehen alles Flüchtigen (Me_3SnBr : 12.9 g, 96%) sublimierten aus dem zähen, dunkel gefärbten RS bei 110°C im ÖV 8.7 g, 37b (93%) als farbloser, äußerst hydrolyseempfindlicher Feststoff der bei $92-95^{\circ}\text{C}$ schmilzt.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_3\text{Br}_3$ (340.7)

Ber. C 28.20 H 6.21 N 12.33 Br 46.90

Gef. C 27.73 H 6.66 N 12.07 Br 46.64

Molmasse 339 (MS, ^{11}B , ^{79}Br)

Versuch 2.9: Darstellung von Bis(diethylaminochlorboryl)tert.- butylamin, 37c

Zu 7.1 g (17.8 mmol) tBu-N(SnMe₃)₂, 7 in 10 ml Toluol tropfte man unter Rühren bei 0°C innerhalb 1h 5.4 g (35.0 mmol) Et₂NBCl₂ in 10 ml Toluol. Nach Erwärmen auf RT und anschliessenden fünfstündigem Erwärmen bei 80°C wurde alles Flüchtige abgezogen und das Me₃SnCl bei 0.1 Torr abkondensiert (6.4 g, 93%). Aus dem zähflüssigen RS destillierten 4.6 g 37c (85%) als klare, zähe, Flüssigkeit.

C₁₂H₂₉B₂Cl₂N₃ (307.9)

Ber. C 46.81 H 9.49 N 13.65

Gef. C 47.84 H 9.97 N 13.74

Molmasse 307 (MS, ¹¹B, ³⁵Cl)

Versuch 2.10: Darstellung von Dichlorboryl(dimethylaminochlorboryl)tert. - butylamin, 38a

2.10 g (8.3 mmol) tBu-N[B(Cl)NMe₂]₂, 37a in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst, wurden unter Rühren bei -78°C mit 3.7 ml einer 2.2 M Lösung von BCl₃ in CH₂Cl₂ versetzt. Nach dem Zutropfen wurde rasch (um die Dimerisierung von entstehendem Cl₂B-NMe₂ zu unterbinden) auf RT aufgetaut und alles Flüchtige im ÖV abgezogen. Bei 33°C/ÖV destillierten aus dem RS 1.83 g 38a (91%) als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

C₆H₁₅B₂Cl₃N₂ (243.2)

Ber. C 29.64 H 6.22 Cl 43.74 N 11.52

Gef. C 31.85 H 7.05 Cl 43.10 N 11.49

Molmasse 242 (MS, ¹¹B, ³⁵Cl)

Versuch 2.11: Darstellung von Dibromboryl(dimethylaminobromboryl)tert. - butylamin, 38b

0.54 ml (5.6 mmol) BBr_3 , in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst, tropfte man in 1h bei -78°C zu 1.93 g (5.6 mmol) $\text{tBu}-\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{NMe}_2]_2$,

37b in 15 ml CH_2Cl_2 . Danach wurde auf RT erwärmt, alles Flüchtige im ÖV verjagt, und der RS der Sublimation im ÖV unterworfen. Bei 123°C sublimierten 1.78 g 38b (83%) als farbloser Feststoff vom Schmp. 45°C .

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}_2\text{Br}_3\text{N}_2$ (376.53)

Ber. C 19.14 H 4.02 Br 63.66 N 7.44

Gef. C 17.66 H 4.20 Br 62.94 N 7.12

Molmasse 374 (MS, ^{11}B , ^{79}Br)

Versuch 2.12: Darstellung von Bis(dichlorboryl)tert. - butylamin, 33a

Auf 0.94 g (3.8 mmol) $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{tBu})\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$

38a wurden bei -78°C 0.58 g (5.0 mmol) BCl_3 kondensiert. Nach raschem Auftauen auf RT überließ man die Reaktionsmischung im geschlossenen Gefäß 6d bei RT. Zu dieser Zeit schieden sich feine Nadeln von $(\text{Cl}_2\text{BNMe}_2)_2$ ab. Von diesem Feststoff wurde über eine G3 - Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat der Destillation im WV unterworfen. 0.37 g 33a (42%) gingen beim Sdp. 48°C über, eine zweite Fraktion vom Sdp. 87°C erwies sich als 0.32 g 38a (35%) (Analytische Daten von 33a siehe Versuch 2.2.).

Versuch 2.13: Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Salze 39a - 39d.

1.85 g (7.3 mmol) 37a, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden bei -78°C unter Rühren portionsweise mit 0.97 g (7.2 mmol) frisch sublimiertem AlCl_3 versetzt. Beim Erwärmen auf RT ging das in CH_2Cl_2 schwerlösliche AlCl_3 in Lösung.

Nach Einengen der Reaktionslösung auf etwa die Hälfte des Volumens und Kühlen auf -30°C kristallisierte 39a aus, das sich unter Lichteinwirkung violett verfärbte (Analytische Daten sind der Tab. 25 zu entnehmen)

Tab. 24 Versuchsbedingungen zur Darstellung von 39a – 39d

Verb.	Edukt	Halogenid	ml LM	Smp($^{\circ}\text{C}$)	Ausbeute
	g	g	T($^{\circ}\text{C}$)		g
	(mmol)	(mmol)			(%)
<u>39a</u>	<u>37a</u>	AlCl_3	10 CH_2Cl_2	88	
	1.85	0.97	- 78		2.72
	(7.3)	(7.2)			(97)
<u>39b</u>	<u>37b</u>	GaBr_3	10 CH_2Br_2	64	
	1.28	2.2	- 78		1.7
	(3.7)	(3.8)			(74)
<u>39c</u>	<u>38a</u>	AlCl_3	10 CH_2Cl_2	43	
	1.48	0.81	- 78		2.17
	(6.1)	(6.1)			(95)
<u>39d</u>	<u>38b</u>	GaBr_3	10 CH_2Br_2	22	
	0.33	0.27	- 78		0.51
	(0.8)	(0.8)			(86)

Tab. 25 Analytische Daten von 39a - 39d

Nr.	Summenformel	C	H	Hal	N	Molmasse
<u>39a</u>	$C_8H_{21}B_2Cl_5N_3Al$	Ber. 24.95	5.50	46.03		385.15
		Gef. 24.54	6.07	49.93		
<u>39b</u>	$C_8H_{21}B_2Br_5N_3Ga$	Ber. 14.78	3.26	61.45	6.46	650.1
		Gef. 13.95	2.94	62.35	6.64	
<u>39c</u>	$C_6H_{15}B_2Cl_6N_2Al$	Ber. 19.14	4.02	56.50		376.5
		Gef. 18.76	4.32	54.95		
<u>39d</u>	$C_6H_{15}B_2Br_6N_2Ga$	Ber. 10.50	2.19	69.89		685.9
		Gef. 9.27	1.71	67.26		

VERSUCHE ZU KAPITEL 3

Versuch 3.1: Darstellung von Tris(dichlorboryl)amin 2

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 100 ml (1.21 mol) BCl_3 in Pentan tropfte man innerhalb von 2 h unter Rühren 50.3 g (100 mmol) in 50 ml Pentan gelöstes Tris(trimethylstannyl)amin, 1. Anschließend wurde in 2 h auf RT erwärmt. Das Entweichen von überschüssigem BCl_3 verhinderte man durch Aufsetzen eines Trockeneiskühlers. Nach 1 d Rühren bei $30-40^{\circ}\text{C}$ filtrierte man bei -30°C vom ausgefallenen Me_2SnCl_2 . Nach Waschen und Trocknen des Niederschlags wog dieser 47.7 g (72%). Das Filtrat wurde einen weiteren Tag bei RT gerührt. Nach erneutem Abfiltrieren bei -30°C erhielt man 6.3 g (10%) Me_2SnCl_2 . Nach weiteren 5 h Rühren bei RT wurde auf -50°C abgekühlt und vom Unlöslichen abdekandiert ($\text{Me}_3\text{SnCl}/\text{Me}_2\text{SnCl}_2$). Vom Filtrat entfernte man anschließend bei 10 Torr/RT alle flüchtigen Bestandteile. Die fraktionierende Destillation des Rückstands mittels einer 30 cm Vigreux-Kolonnen lieferte neben einem geringen Vorlauf von Me_3SnCl bei $20^{\circ}\text{C}/8$ Torr 19.2 g (75%) 2 vom Sdp. $22^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr als farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (mit 10% Me_3SnCl verunreinigt). Die weitere Umsetzung dieses Rohproduktes mit 10 ml (65 mmol) BCl_3 und 10 h Erwärmen bei $30-40^{\circ}\text{C}$ unter BCl_3 -Rückfluß am Trockeneiskühler erbrachte nach Verjagen von überschüssigem BCl_3 und Redestillation 11.0 g (43%) 2 (noch ca. 1% Me_3SnCl -Verunreinigung).

$\text{B}_3\text{Cl}_6\text{N}$ (259.2)

Ber.	B 12.51	Cl 82.08	N 5.40
------	---------	----------	--------

Gef.	B 12.58	Cl 81.88	N 5.34
------	---------	----------	--------

Molmasse 257 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl)

Versuch 3.2: Darstellung von Tris(dibromboryl)amin, 43b

2.0 ml (11.2 mmol) 2 wurden bei -50°C tropfenweise unter Rühren mit 7 ml (74 mmol) BBr_3 versetzt. Nach Auftauen auf RT und anschließendem Erhitzen auf 80°C (12 h) destillierte man bis $60^{\circ}\text{C}/720$ Torr eine farblose Flüssigkeit ab, die im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 40.0 ppm (ClBBr_2) und 44.5 (Cl_2BBr) Verhältnis 1:4.5 zeigte. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation über eine 10 cm Vigreux-Kolonne i. Vak. gingen aus dem flüssigen Rückstand bei $55^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$ 4.3 g (72%) 43b als farblose, äußerst hydrolyseempfindliche, Flüssigkeit über.

$\text{B}_3\text{Br}_6\text{N}$ (525.9)

Ber. B 6.17 Br 91.17 N 2.66

Gef. B 6.2 Br 91.3 N 2.52

Molmasse 521 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br)

Versuch 3.3: Darstellung von Tris(difluorboryl)amin 43a

14.0 g (78.3 mmol) fein pulverisiertes, zweifach sublimiertes Antimontrifluorid wurden in einem 50 ml Zweihalskolben mit Tropfrichter (Druckausgleich) und nachgeschalteter Falle (Schlenkrohr) gefüllt und unter Rühren bei -30°C 3.5 g (13.5 mmol) 2 zugetropft. Die unter heftiger Rauchentwicklung ablaufende Reaktion führte zu einem farblosen Festkörper, der nach Erwärmen des Gemisches auf 40°C im N_2 -Strom kontinuierlich in ein auf -78°C gekühltes Schlenkgefäß getrieben wurde. Durch Umkondensieren bei $30^{\circ}\text{C}/600$ Torr erhielt man 1.4 g (64.5%) farblose Kristalle von 43a vom Sublpkt. 59°C .

$\text{B}_3\text{F}_6\text{N}$ (160.4)

Ber. B 20.22 N 8.73 F 71.05

Gef. B 19.8 N 8.54 F 69.43*

Molmasse 161 (MS, bez. auf ^{11}B)

* Wurde mit Hilfe einer Fluor sensitiven Elektrode bestimmt.

Versuch 3.4: Umsetzung von $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ mit BI_3

2.16 g (8.34 mmol) 2, in 10 ml n-Octan gelöst, wurden unter Rühren bei -20°C zu einer Lösung von 6.53 g (16.66 mmol) BI_3 in 20 ml n-Octan getropft. Nach langsamen Auftauen auf RT wurde die Reaktionslösung ^{11}B -NMR-spektroskopisch vermessen:

$[\delta^{11}\text{B}$ 46.6, 40.3, 36.2, 18.1, -8.2 ppm (1:10:1:3:8)]. Nachdem keine Änderung mehr zu beobachten war, rührte man 3d bei 40°C $[\delta^{11}\text{B}$ 46.6, 40.1, 37.4, 32.9, 17.8, -8.2 ppm (1:6:1:2:1:4)]. Nach 1d Rühren bei 70°C wurde folgendes ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen: $[\delta^{11}\text{B}$ 52.2, 46.3, 40.1, 36.2, 32.5, 17.8, -8.2 ppm (1:2:5:3:2:1:3)]. Zuletzt erwärmte man 2d bei 100°C . Danach fanden sich im ^{11}B -NMR-Spektrum folgende Signale: $[\delta^{11}\text{B}$ 54.3, 46.5, 39.8, 36.1, 32.5, 17.8, -8.2 ppm (1:1.5:3:3:2:2)]. Nun wurden n-Octan und alle flüchtigen Bestandteile bei ca. 1 Torr abkondensiert. Im RS verblieb ein gelblicher Feststoff, dessen ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei 54 (Schultern bei 51 und 56) und 36 ppm zeigte. Das Kondensat entsprach vom ^{11}B -NMR-Spektrum her allen zuvor in der Reaktionslösung enthaltenden Spezies außer denen bei $\delta^{11}\text{B}$ 54 und 36 ppm. Versuche, aus dem RS ein einheitliches Produkt durch Sublimieren zu erhalten, scheiterten. Die Elementaranalyse des RS ergab:

C 27.43 H 2.52

Versuch 3.5: Umsetzung von $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ mit SbF_5

0.5 ml (2.8 mmol) 2, in 5 ml Perfluorhexan gelöst, wurden bei -78°C tropfenweise mit 1.1 g (5 mmol) SbF_5 in 5 ml Perfluorhexan versetzt. Es setzte eine stürmische Reaktion ein, bei der ein farbloses, an der Luft rauchendes, Gas

entwich, (BF_3 ?). Nach langsamen (1 h) Erwärmen auf RT blieb eine nicht-flüchtige, zähe, braune Masse zurück, dessen ^{11}B -NMR-Spektrum in Toluollösung kein Bor mehr außer BF_3 ($\delta^{11}\text{B}$ 10 ppm) aufwies.

Versuch 3.6: Umsetzung von $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ mit NaF, ZnF_2 bzw. CsF in Toluol.

Je 0.25 ml (1.4 mmol) 2 in 5 ml Toluol wurden mit je 8 mmol NaF, ZnF_2 bzw. CsF im 10mm NMR-Rohr versetzt und die Mischung nach kräftigem Schütteln ^{11}B -NMR-spektroskopisch vermessen. Die Röhrchen wurden sodann erwärmt. Bis 60°C (Ölbad) war keine Reaktion zu verzeichnen und oberhalb von 100°C begann die Zersetzung von $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ unter BCl_3 Entwicklung ($\delta^{11}\text{B}$ 46 ppm; 40 ppm; 1:8).

Versuch 3.7: Umsetzung von $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ mit NEt_3 im Molverhältnis 1:1

Zu 0.5 ml (2.8 mmol) 2 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei -60°C 0.37 ml (2.8 mmol) NEt_3 in 3 ml CH_2Cl_2 getropft. Es bildete sich augenblicklich ein farbloser Nd., der beim Erwärmen auf RT in Lösung ging. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion bei RT ergab, daß die anfänglich vorhandenen Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 38.6 und 5.3 ppm (Intens. Verh. 2:1) innerhalb 10 min. bei RT zugunsten zwei neuer Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 9.7 ppm ($\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{NEt}_3$; Lit⁸⁾ 10.0 ppm) und 28 ppm (Intensitätsverhältnis 1:2) verschwanden. Nach Abziehen alles Flüchtigen im ÖV blieb ein farbloser Feststoff zurück, der bis 200°C/ÖV nicht in die Gasphase übertrat.

Versuch 3.8: Darstellung von $\text{N}(\text{BCl}_2)_3\cdot\text{NC}_5\text{H}_5$, 44b

0.65 g (2.5 mmol) 2 in 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei -45°C unter Rühren tropfenweise mit 0.19 g (2.5 mmol) Pyridin, in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst, versetzt. Nach Auftauen auf RT (1h) und Abziehen von CH_2Cl_2 blieb nichtflüchtiges 44b

als wachsartiger Rückstand zurück 0.82 g (98%). Versuche, 44b aus Pentan und CH_2Cl_2 umzukristallisieren, scheiterten. Die Schmelzpunktsbestimmung ergab einen Schmelzbereich von 75 – 85°C.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{B}_3\text{Cl}_6\text{N}_2$ (338.3)

Ber. C 17.75 H 1.48 N 8.28 Cl 62.88

Gef. C 20.36 H 2.03 N 8.29 Cl 61.34

Thermolyse

0.23 g (0.7 mmol) 44b in 0.5 ml Toluol wurden im 5 mm NMR – Rohr bei einer Ölbadtemperatur von 80°C erwärmt und die Zersetzung ^{11}B – NMR – spektroskopisch verfolgt. Nach 50h war ca. die Hälfte zersetzt. Zersetzungsendpunkt: $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{Py}$ 8.2 ppm (Lit.⁸) 9.2 ppm) und $\delta^{11}\text{B}$ 29.4 ppm; Verhältnis 1:3.

Versuch 3.9: Darstellung von Tris(dimethoxyboryl)amin, 45

Zu 1.75 g (3.3 mmol) $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst wurden unter Rühren bei – 78°C 2.77 ml (19.9 mmol) MeOSiMe_3 in 15 ml CH_2Cl_2 innerhalb 1 h getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde in 2 h auf RT erwärmt. Anschließend kondensierte man CH_2Cl_2 und Me_3SiBr (3 g, 99%) ab und destillierte den RS über eine 30 cm Vigreux – Kolonne im ÖV. Bei 36°C gingen 0.6 g 45, (82%) als klare Flüssigkeit über.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_3\text{NO}_6$ (232.65)

Ber. C 30.98 H 7.80 N 6.02

Gef. C 31.24 H 7.76 N 6.14

Molmasse 233 (MS, bez. auf ^{11}B)

Thermolyse Eine Probe, ca. 50% in C_6D_6 , wurde im 5 mm NMR – Rohr auf 110°C erwärmt. Nach 5d war die Zersetzung vollständig. Neben $\text{B}(\text{OMe})_3$ bei

$\delta^{11}\text{B}$ 18.7 ppm (Lit.⁸⁾ 18.3 ppm) beobachtete man ein Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ 26.4 ppm. (Intensitätsverhältnis 3:1).

Versuch 3.10: Reaktion von $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ mit 3 Mol tBuLi

1.45 g (5.60 mmol) 2 in 20 ml Hexan wurden bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 10.5 ml einer 1.6 M tBuLi -Lösung in Hexan versetzt. Unter starkem Rühren ließ man innerhalb 2h auf RT kommen. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergab Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 87, 51, 32 und -9.5 ppm (2:10:1:1.5). Nach Abfrühen vom Unlöslichen und Abziehen alles Flüchtigen bei 1 Torr, destillierten bei $56-59^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 0.95 g einer farblosen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit, die sich aufgrund der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchungen, als 9:1 Gemisch von $\text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{tBu}]_3$ mit $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{tBu}]$ herausstellte.

$\delta^{11}\text{B}$ 51.3, 33.2 ppm (11:1)

Versuch 3.11: Darstellung von $\text{N}(\text{BMe}_2)_3$ aus $\text{N}(\text{SnEt}_3)_3$ und Me_2BBr

10.2 g (16.0 mmol) $\text{N}(\text{SnEt}_3)_3$, gelöst in 20 ml Pentan, wurden unter Rühren bei -78°C tropfenweise mit 4.6 ml (48.0 mmol) Me_2BBr in 20 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf RT (0.5 h) wurde Pentan und Produkt (46b) bei 0.1 Torr von 30°C in eine -78°C kalte Falle umkondensiert. Zurück blieben 13.3 g (97%) Et_3SnBr . Vom Kondensat wurde bei $40^\circ\text{C}/760$ Torr das Pentan abdestilliert. Aus dem verbleibenden RS destillierten bei $63^\circ\text{C}/20$ Torr 1.87 g (85%) $\text{N}(\text{BMe}_2)_3$ als klare, oxidationsempfindliche Flüssigkeit.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_3\text{N}$ (136.65)

Ber. C 52.74 H 13.28 N 10.25

Gef. C 49.02 H 12.03 N 10.29

Molmasse 137 (MS, bez. auf ^{11}B)

Versuch 3.12: Darstellung von $N[B(Br)Me]_3$, 47a

Zu 13 ml (136 mmol) $MeBBr_2$ in 30 ml CH_2Cl_2 wurden bei $-78^\circ C$ unter Rühren 6 ml (20 mmol) $N(SnMe_3)_3$ in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst, getropft (2h), wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Dieser ging beim langsamen Erwärmen auf RT in Lösung. Anschließend wurde CH_2Cl_2 bei ca. 100 Torr abkondensiert und der RS der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei $47^\circ C/5$ Torr gingen 5.8 g (40%) Me_3SnBr und bei $30-55^\circ C/0.5$ Torr 2.5 g (29%) 47a (verunreinigt mit 5% Me_3SnBr) über. Anschließend sublimierten 10.4 g (56%) Me_2SnBr_2 bei $50^\circ C/\ddot{O}V$. Aus dem verbleibenden RS sublimierten weitere 1.9 g (56%) an borylierten Borazin, 30c. (vgl. Kap. 4).

$C_3H_9B_3Br_3N$ (331.26)

Ber. C 10.88 H 2.74 N 4.23

Gef. C 12.76 H 3.25 N 3.42

Versuch 3.13: Darstellung von Tris(ethylbromboryl)amin, 47b

10 ml (80 mmol) $EtBBr_2$, in 20 ml Pentan gelöst, wurden bei $-78^\circ C$ unter Rühren tropfenweise mit 5 ml (16.5 mmol) 1 in 30 ml Pentan versetzt. Ein anfänglich auftretender Niederschlag ging beim anschließenden Aufwärmen (2 h) auf RT in Lösung. Nachdem das LM bei 100 Torr abkondensiert war, destillierten bei $40^\circ C/5$ Torr 7.6 g (63%) Me_3SnBr und bei $43^\circ C/10^{-5}$ Torr 4.7 g (31%) Me_2SnBr_2 . Aus dem RS wurden, durch Destillation bei $40^\circ C/10^{-5}$ Torr, 5.3 g (85%) 47b als klare, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit isoliert.

$C_6H_{15}B_3Br_3N$ (373.35)

Ber. C 19.30 H 4.05 Br 64.21

Gef. C 19.81 H 4.09 Br 64.04

Molmasse 371 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br)

Thermolyse von 47b:

Eine 50% Mischung von 47b und C_6D_6 wurde im NMR-Rohr auf $80^\circ C$ erwärmt und die Zersetzung von 47b ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. τ 1/2 wurde bei 48h erreicht. Neben dem Signal für $EtBBr_2$ bei $\delta^{11}B$ 65.7 ppm (Lit.⁸⁾ 65.5 ppm) wurden 2 zusätzliche Signale für das borylierte Borazin 30b bei 69.3 ppm und 34.6 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1 beobachtet. (vgl. Kap. 4) und (Abb. 41).

Versuch 3.14: Darstellung von Tris(ethylchlorboryl)amin, 47c.

Zu 5.49 g (49.5 mmol) $EtBCl_2$, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden unter Rühren bei $-78^\circ C$ 8.35 g (16.5 mmol) 1 in 40 ml CH_2Cl_2 innerhalb 2 h getropft. Die anfänglich stürmisch verlaufende Reaktion (Nebelbildung) mäßigte sich im Laufe des Zutropfens. Nach Erwärmen auf RT und Abkondensieren von CH_2Cl_2 wurden 9.4 g (96) Me_3SnCl isoliert. Aus dem Rückstand destillierten bei $35^\circ C/\ddot{O}V$ 3.6 g (93%) 47c als klare, an der Luft entzündliche, Flüssigkeit.

$C_6H_{15}B_3Cl_3N$ (239.99)

Ber. C 30.03 H 6.30 Cl 44.32 N 5.84

Gef. C 28.51 H 6.00 Cl 45.10 N 4.17

Molmasse 239 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl).

Thermolyse von 47c:

Wie im Versuch 3.13 wurde eine 50 proz. Lösung von 47c in C_6D_6 im 5 mm NMR-Rohr bei $100^\circ C$ erwärmt. Die Halbwertszeit der Zersetzung betrug 72 h bei dieser Temperatur. Neben $EtBCl_2$ bei $\delta^{11}B$ 63.5 ppm (Lit.⁸⁾ 63.4 ppm) wurden Signale bei $\delta^{11}B$ 64.2 und 34.9 ppm die dem borylierten Borazin 30a (vgl. Kap. 4) zugeordnet werden, beobachtet.

Versuch 3.15: Synthese von Tris(methylmethoxyboryl)amin 48a

5 ml (16.5 mmol) $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$, 1 in 10 ml Pentan gelöst, wurden innerhalb 2 h unter heftigem Rühren bei -78°C zu 4.7 ml (49.5 mmol) MeBBr_2 in 10 ml Pentan getropft. Danach ließ man in 0.5 h auf RT erwärmen und rührte 15 min. Nun wurde erneut auf -78°C abgekühlt und 5.15 g (49.5 mmol) MeOSiMe_3 in 20 ml Pentan unter weiterem Rühren langsam zur Reaktionslösung getropft. Anschließend wurde wiederum auf RT erwärmt, Pentan und gebildetes Me_3SiBr bei ca. 50 Torr abkondensiert, und danach 11.1 g (92%) Me_3SnBr bei $40^\circ\text{C}/4$ Torr abdestilliert. Aus dem RS destillierten bei 2.4 g (79%) 48a bei $41^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ verunreinigt mit ca. 5 % Me_3SnBr . Im RS verblieben 0.2 g eines zähflüssigen Produkts, das aufgrund massenspektrometrischer und NMR – spektroskopischer Untersuchungen als das borylierte Borazin 64a (vgl. Kap. 4) identifiziert wurde.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_3\text{NO}_3$ (184.65)

Ber. C 39.03 H 9.83 N 7.59

Gef. C 38.29 H 8.62 N 6.58

Molmasse 185 (MS, bez. auf ^{11}B)

Daten vom borylierten Borazin 64a

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{B}_6\text{N}_3\text{O}_3$ (290.6)

Molmasse 291 (MS, bez. auf ^{11}B)

(NMR – Daten siehe Tab. 19 Kap. 4)

Versuch 3.16: Synthese von Tris(dimethylaminomethylboryl)amin, 48b

5 ml (16.5 mmol) $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$, in 20 ml Pentan gelöst, wurden bei -78°C in 2 h unter Rühren zu 4.7 ml (49.5 mmol) MeBBr_2 in 5 ml Pentan getropft. Der auftretende Nd. ging beim anschließenden Erwärmen (1 h) auf RT in Lösung. Nach 15 min Rühren bei RT kühlte man wieder auf -78°C und tropfte unter

Rühren 5.8 g (50 mmol) $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ in 10 ml Pentan zur Reaktionslösung. Der dabei gebildete Nd. ging beim Erwärmen auf RT in Lösung. Nun wurden Pentan und Me_3SiBr bei ca. 50 Torr abkondensiert. Gebildetes Me_3SnBr (11.8 g, 98%) wurde bei $40^\circ\text{C}/4$ Torr und der RS im ÖV destilliert. Bei 61°C gingen 2.7 g (75%) 48b als klare Flüssigkeit über. Im RS verblieben 0.3 g einer zähen, farblosen Flüssigkeit, die nach massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Daten als das borylierter Borazin 64b (vgl. Kap. 4) nachgewiesen werden konnte.

Aus der maximalen Aufspaltung der N-Methyl-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum ($\Delta\nu$ 13 Hz) und der Koaleszenztemperatur von 313K wurde durch Einsetzen in die Gleichung (vgl. Abs. 3.4) die Aktivierungsenergie der Rotation um die BN-Bindung zu 71 kJ/mol ($R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$, $N_0 = 6.023 \cdot 10^{23}$) bestimmt.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{B}_3\text{N}_4$ (223.8)

Ber.	C 48.31	H 12.16	N 25.04
------	---------	---------	---------

Gef.	C 44.98	H 11.31	N 22.52
------	---------	---------	---------

Molmasse 224 (MS, bez. auf ^{11}B)

Daten vom Borazin 64b $[\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{B} - \text{N} = \text{B} - \text{Me}]_3$

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_6\text{N}_6$ (329.8)

Molmasse 330 (MS, bez auf ^{11}B)

(NMR-Daten von 64b siehe Tab. 19 Kap. 4)

Versuch 3.17: Bis[ethylmethoxyboryl]chlorethylborylamin, 49a

Zu 1.56 g (6.5 mmol) $\text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{Et}]_3$, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden unter Rühren bei -30°C 2.7 ml (19.5 mmol) MeOSiMe_3 in 10 ml CH_2Cl_2 innerhalb 1 h getropft. Nach raschem Auftauen auf RT und Abziehen alles Flüchtigen wurde

mit weiteren 3 ml MeOSiMe_3 versetzt und 3 h bei 80°C gehalten. Danach wurde wieder alles Flüchtige abkondensiert und der RS über eine 10 cm Vigreux - Kolonne im ÖV destilliert. Bei $41^\circ\text{C}/\ddot{\text{O}}\text{V}$ gingen 1.35 g (90%) 49a als klare Flüssigkeit über.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{B}_3\text{ClNO}_2$ (231.15)

Ber. C 41.57 H 9.15 Cl 15.34 N 6.06

Gef. C 42.40 H 7.81 Cl 14.93 N 6.21

Molmasse 231 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl)

Versuch 3.18: Darstellung von Tris(dimethylaminoethylboryl)amin 49b.

1.37 g (5.7 mmol) $\text{N}[\text{B}(\text{Cl})\text{Et}]_3$, 47c, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden bei -30°C unter Rühren tropfenweise mit 2.67 ml (17.1 mmol) $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens und Erwärmen auf RT wurde alles Flüchtige im ÖV verjagt und der RS destilliert. Bei $55^\circ\text{C}/\ddot{\text{O}}\text{V}$ destillierten 0.45 g (96%) 49b, als klare Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrte. (Schmp. 53°C)

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{B}_3\text{N}_4$ (265.8)

Ber. C 54.21 H 12.51 N 21.07

Gef. C 53.80 H 12.42 N 21.17

Molmasse 266 (MS, bez. auf ^{11}B)

Versuch 3.19: Darstellung von Tris(ethyl - methylthioboryl)amin, 49c

1.7 g (7.1 mmol) 47c in 10 ml Benzol wurden bei 0°C rasch zu einer Suspension von 11.5 g (33.8 mmol) $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ in 40 ml Benzol getropft. Nach schnellem Auftauen auf RT und Rühren verschwand die ursprünglich tiefe Gelbfärbung des Bleithiolats. Vom beige gefärbten Unlöslichen wurde abgefrittet und das Filtrat im

ÖV eingeengt. Über Nacht wurde eingeschlossenes LM durch Rühren im ÖV verjagt. Im RS verblieben 1.53 g (98%) 49c als zähes Produkt.

$C_9H_{24}B_3NS_3$ (274.9)

Ber. C 39.32 H 8.80 N 5.09

Gef. C 39.31 H 8.75 N 5.10

Molmasse 247 (kryoskopisch in Benzol)

Thermolyse von 49c:

Eine 1:1 - Mischung von 49c und C_6D_6 wurde 12 h bei $110^\circ C$ im abgeschmolzenen 5 mm NMR - Rohr erwärmt. Nach dieser Zeit waren Signale bei $\delta^{11}B$ 68.0 ppm für $EtB(SMe)_2$ ($MeB(SMe)_2$ Lit.⁸⁾ 66.3) und 34.0 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1 zu beobachten.

Versuch 3.20: Umsetzung von $N[BEtCl]_3$ mit SbF_3

Zu 1.03 g (4.3 mmol) 47c, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , wurden bei $-78^\circ C$ mit 2 g (11 mmol) fein pulveriertem SbF_3 versetzt. Nach ca. 2 h Rühren bei $-78^\circ C$ wurde auf RT erwärmt und danach Unlösliches abfiltriert. Das Filtrat wurde ^{11}B - NMR - spektroskopisch untersucht. Nach 3 h Rühren bei RT lagen 2 Signalgruppen vor [$\delta^{11}B$ 41.3 ppm(d) 81 Hz und 29.1 ppm (t) 81 Hz ($EtBF_2$ Lit.⁸⁾ 28.7 ppm(t) 81 Hz)]. Nach 56 h bei RT in Lösung waren nur $EtBF_2$ bei $\delta^{11}B$ 29.1 ppm und 26.3 ppm (2:1) vorhanden.

Versuch 3.21: Darstellung vom Bis(chlor - isopropylboryl)diisopropylborylamin, 50b.

Zu 6.32 g (14.4. mmol) Diisopropylboryl - bis(trimethylstannyl)amin, 20c, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , wurden 3.59 g (28.8 mmol) $iPrBCl_2$ und 20 ml CH_2Cl_2 bei $-78^\circ C$ getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde in 2 h auf RT erwärmt.

Anschließend wurde über Nacht bei RT im geschlossenen Gefäß gerührt. Nach Abziehen alles Flüchtigen und Abkondensieren von Me_3SnCl (5.6 g, 99%) destillierte aus dem Rückstand 3.1 g (74%) 50b, beim Sdp. $55^\circ\text{C}/\text{ÖV}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_3\text{Cl}_2\text{N}$ (289.7).

Ber. C 49.75 H 9.74 N 4.83

Gef. C 50.34 H 9.12 N 5.22

Molmasse 289 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl)

Versuch 3.22: Reaktion von $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SnMe}_3)_2$ mit 2 Mol MeBBr_2 .

7.6 g (19.8 mmol) $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SnMe}_3)_2$, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 9.28 g (50 mmol) MeBBr_2 in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Auftauen auf RT konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum die Zersetzung in MeBBr_2 und Me_2BBr beobachtet werden. $\delta^{11}\text{B}$ 62.8 ppm (Lit.⁸) 62.5 ppm) und 78.6 ppm (Lit.⁸) 78.8 ppm) (Intensitätsverhältnis 1:3). Ferner tauchten im Laufe der Reaktion Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 76 ppm, 68 ppm und 32 ppm auf.

Versuch 3.23: Darstellung von Tris(chlordimethylaminoboryl)amin, 51a.

40 ml (0.359 mol) Cl_2BNMe_2 , in 30 ml Toluol gelöst, wurden unter Rühren bei RT mit 30.0 ml (99.1 mmol) $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ in 40 ml Toluol topfenweise versetzt. Anschließend erwärmte man 12h bei 80°C . Toluol und Me_3SnCl (56.8 g, 96%) wurden unter leichtem Erwärmen bei 0.1 Torr in eine Falle (-78°C) umkondensiert. Aus dem RS sublimierten bei $80^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 23.1 g (82%) festes 51a von Schmp. $62-64^\circ\text{C}$. Der Sublimations-RS bestand aus 4.2 g eines zähflüssigen Produkts ($\delta^{11}\text{B}$ 28 ppm, 10 ppm; 10:1).

$C_6H_{18}B_3Cl_3N_4$ (285.0)

Ber. C 25.28 H 6.37 Cl 37.32 N 19.66

Gef. C 23.81 H 6.10 Cl 36.84 N 19.47

Molmasse 284 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl).

Aus der maximalen Aufspaltung der Methylprotonen im 1H -NMR-Spektrum von 51a wurde $\Delta G^\ddagger$ zu 67 kJ/mol berechnet [$\Delta\nu$ 18 Hz, T_c 303K].

Versuch 3.24: Darstellung von Tris(bromdimethylaminoboryl)amin, 51b.

10.95 g (51 mmol) Br_2BNMe_2 , gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , wurden bei $-30^\circ C$ zu einer Lösung von 8.50 g (17 mmol) 1 in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Anschließend wurde 2 d bei RT gerührt. Nun kondensierte man CH_2Cl_2 und gebildetes Me_3SnBr (12.0 g, 97%) ab. Aus dem RS sublimierten bei $110^\circ C/\ddot{O}V$ 6.2 g (87%) 51b vom Schmp. $44^\circ C$.

$C_6H_{18}B_3Br_3N_4$ (418.4)

Ber. C 17.23 H 4.34 N 13.39

Gef. C 17.23 H 5.03 N 13.27

Molmasse 416 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br).

Versuch 3.25: Bis[chlordimethylaminoboryl]dichlorborylamin, 52a

Zu einer Lösung von 2.12 g (7.4 mmol) 51a in 20 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei $-30^\circ C$ 13.7 ml (7.4 mmol) einer 0.54 M Lösung von Bortrichlorid in CH_2Cl_2 getropft. Danach wurde innerhalb 15 min auf RT erwärmt und im $\ddot{O}V$ alles Flüchtige verjagt (um die Dimerisierung von gebildetem Cl_2BNMe_2 zu verhindern). Aus dem RS destillierten bei $44^\circ C/\ddot{O}V$ 1.8 g (89%) 52a als farblosen, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

$C_4H_{12}Cl_4N_3$ (276.4)

Ber. C 17.38 H 4.38 Cl 53.31 N 15.20

Gef. C 17.18 H 4.37 Cl 52.96 N 14.97

Molmasse 275 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl).

Versuch 3.26: Darstellung von Bis(dichlorboryl)dimethylaminochlorborylamin 52b.

Auf eine Lösung von 3.28 g (11.5 mmol) 51a in 20 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei $-30^\circ C$ 2.69 g (23.0 mmol) BCl_3 kondensiert. Nach Erwärmen auf RT und Rühren (1/2h), wurde alles Flüchtige im ÖV abgezogen. Aus dem RS destillierten bei $62^\circ C/5$ Torr ($28^\circ C/ÖV$) 2.8 g (93%) 52b als klare, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

$C_2H_4B_3Cl_5N_2$ (267.8)

Ber. C 8.97 H 2.26 Cl 66.20 N 10.46

Gef. C 10.08 H 2.40 Cl 65.67 N 10.55

Molmasse 264 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl).

Aus der maximalen Aufspaltung der Methylprotonen im 1H -NMR-Spektrum von 52b läßt sich mit der Näherungsformel (Vgl. Abs. 3.4.) $\Delta G^\#$ zu 78 kJ/mol berechnen [$\Delta\nu$ 19 Hz, T_c 333K].

Versuch 3.27: Umsetzung von $NB_3Cl_5NMe_2$ mit BCl_3 im Bombenrohr

Zu 9.15 g (32 mmol) 52b, das in ein Bombenrohr (ϕ = 20 mm, Länge = 150 mm) eingefüllt war, wurden bei $-78^\circ C$ 3.5 ml (38.5 mmol) BCl_3 kondensiert. Nach Abschmelzen des Rohres bei ca. 100 Torr wurde 6 d bei $65^\circ C$ gehalten. Nach dieser Zeit hatten sich Kristalle von $(Cl_2BNMe_2)_2$ abgeschieden. Über eine G-3 Umkehrfritte trennte man bei $-30^\circ C$ vom Unlöslichen [$(Cl_2BNMe_2)_2$ $\delta^{11}B$ 10.2 ppm Lit.⁸⁾ 10.4 ppm] ab. Die fraktionierende Destillation des Filtrats über

eine 40 cm verspiegelte Vigreux - Kolonne ergab als 1. Fraktion beim Sdp. 57°C/ 10 Torr 0.74 g (9%) $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ und als 2. Fraktion bei 83°C/ 10 Torr 6.7 g (79%) 52b. Während der Destillation sublimierten kontinuierlich farblose Kristalle von $(\text{Cl}_2\text{B} - \text{NMe}_2)_2$ in die Vigreux - Kolonne.

Versuch 3.28: Darstellung von Bis(chlordimethylaminoboryl) - bis(dimethylamino) borylamin, 52c

0.82 g (2.8 mmol) $\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}]_3$, 51a, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden bei - 30°C unter Rühren tropfenweise mit 0.45 ml (2.8 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach dem Erwärmen wurde bei ca. 50 Torr CH_2Cl_2 und gebildetes Me_3SiCl abkondensiert. Aus dem verbleibender RS destillierten 0.80 g (97%) 52c beim Sdp. 73°C/ÖV.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_3\text{Cl}_2\text{N}_5$ (293.6)

Ber.	C 32.72	H 8.24	Cl 24.15	N 23.85
------	---------	--------	----------	---------

Gef.	C 32.09	H 8.16	Cl 25.03	N 21.66
------	---------	--------	----------	---------

Molmasse 293 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl).

Versuch 3.29: Darstellung von Bis[bis(dimethylamino)boryl] - chlordimethylaminoborylamin, 52d

Zu 1.24 g (4.3 mmol) $\text{N}[\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}]_3$, 51a, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden unter Rühren bei RT 1.4 ml (8.7 mmol) $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Danach wurden CH_2Cl_2 und Me_3SiCl bei 50 Torr abkondensiert. Den RS kristallisierte man aus 20 ml CH_2Cl_2 bei - 30°C um, Ausbeute: 1.2 g (95%) Schmp. 41°C.

$C_{10}H_{30}B_3ClN_6$ (302.3)

Ber. C 39.74 H 10.00 Cl 11.73 N 27.80

Gef. C 40.20 H 9.79 Cl 10.94 N 27.02

Molmasse 302 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl).

Versuch 3.30: Darstellung von Tris[bis(dimethylamino)boryl]amin, 52e

1.22 g (4.3 mmol) $N[B(NMe_2)Cl]_3$, 51a, in 5 ml CH_2Cl_2 * gelöst, wurden bei RT unter Rühren mit 2.0 ml (12.8 mmol) Me_3SiNMe_2 in 2 ml CH_2Cl_2 versetzt. CH_2Cl_2 und Me_3SiCl kondensierte man anschließend nach 1/2 h bei ca. 50 Torr von RT in eine Falle ($-78^\circ C$). Im RS verblieben 1.3 g (97%) 52e als Rohprodukt. Dieses wurde aus CH_2Cl_2 bei $-10^\circ C$ umgelöst (Schmp. $112^\circ C$)
Ausbeute: 0.91 g (73%).

$C_{12}H_{36}B_3N_7$ (310.9)

Ber. C 46.36 H 11.67 N 31.54

Gef. C 45.58 H 11.56 N 30.47

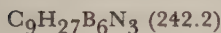
Molmasse 311 (MS, bez. auf ^{11}B).

* Die Reaktion verläuft nur bis zur Vorstufe 52d, wenn in Pentan gearbeitet wird. Aus der maximalen Aufspaltung der Methylprotonen im 1H -NMR-Spektrum läßt sich mit der Näherungsformel (vgl. Abs. 3.4.3.) $\Delta G^\#$ zu 55 kJ/mol berechnen. ($\Delta\nu$ 17 Hz, T_c 249K).

VERSUCHE ZU KAPITEL 4

Versuch 4.1: N,N',N'' - Tris(dimethylboryl) - B,B',B'' - trimethylborazin, 32

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 11.4 g (30 mmol) (Dimethylboryl) bis(trimethylstannyl)amin in 50 ml CH_2Cl_2 tropfte man unter Rühren 2.85 ml (30 mmol) MeBBBr_2 in 70 ml CH_2Cl_2 . Nach langsamen Auftauen auf RT wurde alles Flüchtige abkondensiert. Durch fraktionierende Destillation des RS über eine 10 cm Vigreux - Kolonne erhielt man 14.5 g (89%) Me_3SnBr , Sdp. $40^{\circ}\text{C}/4$ Torr sowie 1.7 g (29%) 32 bei $70^{\circ}\text{C}/2$ Torr. 32 kristallisierte in der Vorlage aus, Schmp. 51°C . Im RS verblieben 0.73 g einer hochviskosen Flüssigkeit.



Ber. C 44.64 H 11.23 B 26.77 N 17.34

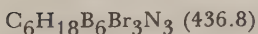
Gef. C 44.21 H 11.17 B 26.63 N 17.32

Molmasse 243 (MS, bez. auf ^{11}B); 259 (kryoskop. in Benzol)

$\delta^{11}\text{B}$ - Daten des RS in CH_2Cl_2 : 74.0, 32.3 ppm (1:15)

Versuch 4.2: N,N',N'' - Tris(brommethylboryl) - B,B',B'' - trimethylborazin, 30c

4.0 ml (13.2 mmol) 1 in 10ml CH_2Cl_2 versetzte man bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 2.5 ml (26.4 mmol) MeBBBr_2 in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach Erwärmen auf RT und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 0.1 Torr destillierten aus dem viskosen RS bei $140^{\circ}\text{C}/\text{ÖV}$ 1.2 g 30c (62%) als farblose äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die in der Vorlage kristallisierte; Schmp. 34°C .



Ber. C 16.50 H 4.15 B 14.85 Br 54.99 N 9.62

Gef. C 15.61 H 3.86 B 14.2 Br 55.17 N 9.32

Molmasse 435 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br); 389 (kryoskop. in Benzol)

Bei der Darstellung von $N[B(Br)Me]_3$ entsteht ebenfalls 30c (vgl. vorhergehenden Versuch 3.12).

Versuch 4.3: N,N',N'' - Tris(dichlorboryl) - B,B',B'' - trichlorborazin 30d

Eine auf $-78^{\circ}C$ gekühlte Lösung von 128 ml (42.4 mmol) 1 in 150 ml Pentan wurde unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer auf $-10^{\circ}C$ gekühlten Lösung von 6.95 ml (84.8 mmol) BCl_3 in 100 ml Pentan versetzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die nach langsamen Erwärmen klare Lösung wurde bei 100 Torr vom Pentan und im ÖV vom Me_3SnCl (21.1 g, 84%) befreit. Bei $70^{\circ}C/\text{ÖV}$ sublimierten 2.7 g Me_3SnCl im Gemisch mit Me_2SnCl_2 ab und bei $120^{\circ}C/\text{ÖV}$ 2.3 g (39%) 30d in farblosen, äußerst hydrolyseempfindlichen Kristallen vom Schmp. $43^{\circ}C$. Im RS verblieben 2.1 g eines farblosen, bis $400^{\circ}C$ nicht schmelzenden Feststoffs, der in siedendem Toluol mäßig löslich war.

$B_6Cl_9N_3$ (425.9)

Ber. B 15.23 Cl 74.91 N 9.86

Gef. B 15.07 Cl 74.60 N 9.87

Molmasse 423 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl)

Rückstand: $\delta^{11}B$ (CH_2Cl_2): 30.5; 47.5; Intensitätsverhältnis 10:1

Versuch 4.4: N,N',N'' - Tris(dibromboryl) - B,B',B'' - tribromborazin 56a

0.52 g (1.2 mmol) 30d wurden bei RT mit 1.4 g (14.4 mmol) BBr_3 versetzt und anschliessend 5d unter Rückfluß gekocht. Danach destillierte man bei $50 - 85^{\circ}C/720$ Torr eine farblose, rauchende Flüssigkeit ab, die ^{11}B -NMR - Signale bei $\delta^{11}B$ 42.0 ($ClBBr_2$), 44.5 (Cl_2BBr) und 38.9 (BBr_3) zeigte. Bei der Sublimation des RS im ÖV erhielt man bei $180^{\circ}C$ 0.76 g (76%) 56a in farblosen, äußerst hydrolyseempfindlichen Kristallen, die sich am Licht schnell braun färbten; Schmp. $220^{\circ}C$ (Zers.).

$\text{B}_6\text{Br}_9\text{N}_3$ (826.1)

Ber. B 7.85 Br 87.06 N 5.09

Gef. B 8.13 Br 86.83 N 5.01

Molmasse 819 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br)

Versuch 4.5: N,N',N'' - Tris(chlorethylboryl) - B,B',B'' - triethylborazin, 30a

3.94 g (35.6 mmol) EtBCl_2 in 75 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C zu 9.0 g (17.8 mmol) 1 in 75 ml CH_2Cl_2 unter Rühren getropft. Nach Erwärmen auf RT (4h) wurde die Reaktionsmischung weitere 12h bei 70°C gehalten. Nach Abkondensieren von CH_2Cl_2 und Me_3SnCl (9.9 g, 94%), lieferte die Destillation beim Sdp. $95^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 1.4 g (61%) 30a als klare, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{B}_6\text{Cl}_3\text{N}_3$ (387.6)

Ber. C 37.18 H 7.80 Cl 27.44 N 10.84

Gef. C 36.80 H 8.14 Cl 26.94 N 10.75

Molmasse: 335 (kryoskopisch in Benzol)

Versuch 4.6: N,N',N'' - Tris(ethylbromboryl) - B,B',B'' - triethylborazin, 30b

1.8 g (4.9 mmol) $\text{N}[\text{B}(\text{Br})\text{Et}]_3$ erwärmte man unter Rühren 24h bei 125°C . Anschliessend wurde gebildetes EtBBr_2 ($\delta^{11}\text{B}$ 62.8 ppm) im ÖV abkondensiert und der RS destilliert. Bei $174^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ gingen 0.57 g (68%) an 30b über.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{B}_6\text{Br}_3\text{N}_3$ (520.9)

Ber. C 27.66 H 5.80 N 8.06 Br 46.01

Gef. C 27.74 H 5.94 N 7.92 Br 47.32

Molmasse 556 (Kryoskop. in Benzol)

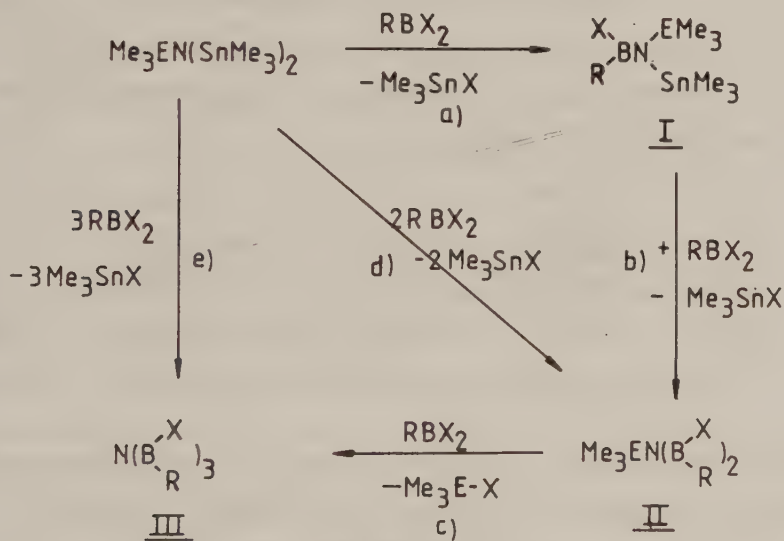
Versuch 4.7: Umsetzung von 30d mit SbF_3 im Molverhältnis 1:3

Zu 0.35 g (0.82 mmol) 30d in 10 ml Perfluorhexan wurden bei -78°C portionsweise unter Rühren 0.44 g (2.5 mmol) frisch sublimiertes SbF_3 gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf RT und Aufnahme eines ^{11}B -NMR-Spektrums ($\delta^{11}\text{B}$ 18, 26 ppm; Intensitätsverhältnis 1:1) filtrierte man vom entstandenen SbCl_3 und kondensierte Perfluorhexan ab. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum des verbleibenden farblosen RS in CH_2Cl_2 ergab neben dem Signal bei 10 ppm (BF_3 , Lit⁸) 10.3 ppm) ein weiteres bei 28 ppm (15:1). Der weitgehend unlösliche RS schmolz bis 400°C nicht, nach Trocknen im ÖV.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Die schrittweise Stannazanspaltung in Stannylaminen des Typs $R_3EN(SnR_3)_2$ ($E = C, Si, Sn$; $R = Me, Et$) mit Halogenboranen führt unter milden Bedingungen zu Stannylaminoboranen I, Diborylaminen II und Triborylaminen III gemäß Schema 28. Der Nachweis und die Isolierung kinetisch kontrollierter Reaktionsprodukte werden durch die vergleichsweise niedrige Energie, die zur die Sn - N - Spaltung benötigt wird, erleichtert.

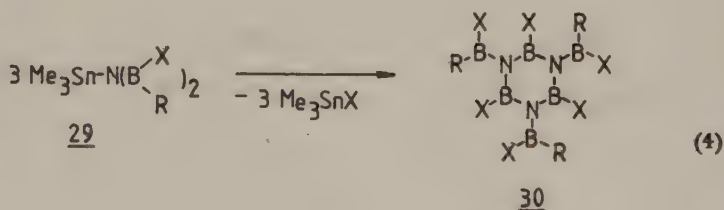


Schema 28

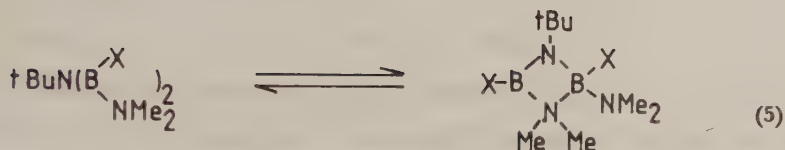
Es wird gezeigt, daß die Stabilität der nach Gl. a) erhaltenen Stannylaminoborane in der Reihe $E = \text{Sn} < \text{Si} < \text{C}$ zunimmt und umgekehrt in der Reihe $R = \text{NMe}_2 > \text{iPr} > \text{Et} > \text{Me}$ abnimmt. Bei insgesamt hoher Funktionalität der Moleküle und niedrigem sterischen Anspruch der Substituenten an Bor- und N-Atomen zerfallen diese Stannylaminoborane zum Teil bereits bei -78°C unter Abspaltung

von Me_3SnX und Bildung von 8-, 6-, bzw. 4-gliedrigen BN-Ringen. So zersetzt sich etwa $\text{Me}(\text{Br})\text{BN}(\text{SnMe}_3)_2$ unterhalb -78°C in ein stannyliertes Tetraazatetraborocin $[\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{B}-\text{Me}]_4$, während sich $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3$ unzer-
setzt bei 80°C im Vakuum destillieren läßt.

Die Diborylamine II mit sterisch anspruchsvollen Gruppen ($\text{E}=\text{C},\text{Si}$) lassen sich quantitativ gemäß b) und d) bei Temperaturen $\leq 20^\circ\text{C}$ erhalten. Ähnlich wie bei den Stannylaminoborane I, hängt die thermische Stabilität von den Substituenten an B- und N-Atomen ab. So zerfallen stannylierte Diborylamine des Typs 29 bereits unter RT gemäß (4) unter Me_3SnX -Abspaltung in die borylierten Borazine 30. Diese entstehen aller Wahrscheinlichkeit nach unter intermolekularer Me_3SnX -Abspaltung und BN-Kettenaufbau, wie Tieftemperatur NMR-spektroskopische Untersuchungen nahelegen.



Führt man am Bor-Atom in analogen Systemen zu 29 sterisch anspruchsvolle Reste, wie *i*Pr-Gruppen, ein, so ergibt sich eine drastische Stabilitätszunahme. Beispielsweise läßt sich $\text{iPr}_2\text{B}-\text{N}(\text{SnMe}_3)\text{B}(\text{Cl})\text{iPr}$ i. Vak. unzer-
setzt destillieren. Die Aminogruppen-substituierten Diborylamine $\text{tBuN}[\text{B}(\text{X})\text{NMe}_2]_2$ ($\text{X}=\text{Cl},\text{Br}$) stellen einen Sonderfall dar, denn sie stehen, wie Gl. (5) zeigt, im Gleichgewicht mit ihrer intramolekular koordinierten Form.



Belegt wird der sterische Einfluß der tBu-Gruppe auf die Cyclisierung durch die Tatsache, daß entsprechende Diborylamine mit SnMe₃- und SiMe₃-Gruppen statt der tBu-Gruppe am zentralen N-Atom, ausschliesslich in der offenkettigen Form vorliegen.

In Analogie zu Stannylaminoborane I und Diborylaminen II, hängt die Stabilität der Triborylamine III ebenfalls stark von den Substituenten am Bor ab. Die peralkylierten und perhalogenierten Vertreter dieser Substanzklasse zeigen eine geringe Zerfallstendenz, während die Triborylamine N(BXR)₃ (X = Cl, Br; R = Me, Et) hingegen sehr reaktiv sind und bereits zwischen 30 und 60°C unter RBX₂-Abspaltung in die borylierten Borazine 30 zerfallen. Die Einführung elektronisch absättigender Reste (OMe < NMe₂) übertrifft den Stabilitätswachstum, der beim Übergang von Methyl- zu Ethyl-substituierten Verbindungen beobachtet wird und führt zu stabilen, im Vak. destillierbaren Produkten.

Ausgehend vom Triborylamin N[B(Cl)NMe₂]₃ führt der sukzessive Austausch von Cl- gegen NMe₂-Gruppen mit Me₂NSiMe₃ einerseits zur Reihe NB₃(NMe₂)₃ + n Cl₃ - n (n = 1 - 3) bis hin zum N[B(NMe₂)₂]₃, während mit PCl₃ zwar zwei zusätzliche Cl-Atome zu NB₃(NMe₂)Cl₅ eingeführt werden können, die Perhalogenierung aber nur unter speziellen Bedingungen gelingt. Die thermische Stabilität aller Glieder dieser Reihe ist beachtlich hoch.

Durch die Röntgenstrukturanalyse von N[B(NMe₂)₂]₃ konnte gezeigt werden, daß die Borylgruppen um durchschnittlich 38° gegen die NB₃-Ebene propellerartig verdreht sind und damit im festen Zustand ein anderes Konformer als in Organylthio-substituierten Triborylaminen vorliegt.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H.J. BECHER und H.T. BAECHLE, *Advanc. Chem.* **42**, 71 (1964).
- 2) A. MELLER, *Organomet. Chem. Rev.* **2**, 1 (1967).
- 3) H.J. BECHER und J. GOUBEAU, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **270**, 273 (1952).
- 4) G.J. BULLEN und N.H. CLARK, *J. Chem. Soc. (London) A* **1970**, 992.
- 5) K. NIEDENZU, J.W. DAWSON und P. FRITZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **342**, 297 (1966).
- 6) B. WRACKMEYER, *Prog. NMR Spectrosc.* **12**, 227 (1979).
- 7) H. NÖTH und H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.* **99**, 1049 (1966).
- 8) H. NÖTH und B. WRACKMEYER; **NMR Spectroscopy of Boron Compounds**, in, **Basic Principles and Progress** Bd. 14, Herausgeber: P. Diehl, E. Fluck und P. Kosfeld, Springer Verlag Heidelberg, 1978.
- 9) W. BECK, W. BECKER, H. NÖTH und B. WRACKMEYER, *Chem. Ber.* **105**, 2883 (1972).
- 10) H. BOCK und B.G. RAMSEY, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Int. Ed.* **12**, 734 (1973).
- 11) E. WIBERG, *Naturwiss.* **35**, 182, 212 (1948).
- 12) K. NIEDENZU und J.W. DAWSON, **Boron Nitrogen Compounds** Springer Verlag, Berlin, New York, 1965.
- 13) A.L. ALLRED, *J. Inorg Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961).
- 14) D. MÄNNIG, H. NÖTH, H. PRIGGE, A. - R. ROTSCH, S. GOPINATHAN und J.W. WILSON, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
- 15) H. NÖTH, R. STAUDIGL und W. STORCH, *Chem. Ber.* **114**, 3024 (1981).

- 16) H. NÖTH und H. VAHRENKAMP, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).
- 17) M.F. LAPPERT und J.R. SRIVASTAVA, Proc. Chem. Soc. **1964**, 120.
- 18) W. STORCH und H. NÖTH, Chem. Ber. **110**, 1636 (1977).
- 19) R. KÖSTER und G. SEIDEL, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1837.
- 20) W. STORCH, Dissertation, Univ. München 1974.
- 21) K. BARLOS, Dissertation, Univ. München 1977.
- 22) K. JONES und M.F. LAPPERT, Proc. Chem. Soc. **1962**, 358.
- 23) T. GASPARIS, H. NÖTH und W. STORCH, Angew. Chem. **91**, 357, (1979); Int. Ed. **18**, 326 (1979).
- 24) O.J. SCHERER, Organomet. Chem. Rev. **1968 A3**, 281.
- 25) A.B. BURG und R.J. KULJIAN, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3103 (1950).
- 26) H. NÖTH, Progress in Boron Chemistry, Bd. 3 (H. Steinberg und R.J. Brotherton), Pergamon Press, London, 1970.
- 27) S. SIJUSHI und S. WITZ, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2447 (1957).
- 28) U. WANNAGAT und P. SCHMIDT, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 355 (1968).
- 29) R.L. WELLS und R.H. NEILSON, Synth. Inorg. Metalorg. Chem. **3**, 137 (1973).
- 30) O.J. SCHERER, J.F. SCHMIDT und M. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **19b**, 447 (1964).
- 31) W. STORCH und H. NÖTH, Angew. Chem. **88**, 231 (1976); Int. Ed. **15**, 235 (1976).
- 32) J. LORBERTH und H. NÖTH, J. Organomet. Chem. **19**, 203 (1969).
- 33) a) R.A. FORDER und G.M. SHELDRIK, J. Chem. Soc. A/1971, 1107.
b) H. HESS, Angew. Chem. **79**, 995 (1967); Int. Ed. **6**, 975 (1976)
- 34) J.C. BALDWIN, M.F. LAPPERT, J.B. PEDLEY und J.A. TREVERTON, J. Chem. Soc. **A** **1980** (1967).
- 35) K. JONES und M.F. LAPPERT, **Organotin Compounds** (Edited

by A.K. Sawyer) New York, 1971, Vol 2, p.509.

- 36) I.M. THOMAS, Canad. J. Chem. **39**, 1386 (1961).
- 37) T.A. GEORGE und M.F. LAPPERT, Chem. Comm. **1966**, 463.
- 38) T. GASPARIS - EBELING, Dissertation, Univ. München 1985.
- 39) H. NÖTH und M.J. SPRAGUE, J. Organomet. Chem. **22**, 11 (1969).
- 40) G. ELTER, O. GLEMSEK und W. HERZOG, J. Organomet. Chem. **36**, 257 (1972).
- 41) P. GEYMAYER, E.G. ROCHOW und U. WANNAGAT. Angew. Chem. **76**, 499 (1964); Int. Ed. **3**, 633 (1964).
- 42) R.H. NEILSON und R.L. WELLS, Synth. Inorg. Metalorg. Chem. **3**, 283 (1973).
- 43) C.R. RUSS und A.G. MACDIARMID, Angew. Chem. **76**, 500 (1964); Int. Ed. **3**, 509 (1964).
- 44) P. PAETZOLD, A. RICHTER, T. THIJSSEN und S. WÜRTEMBERG, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).
- 45) W. HAUBOLD und U. KRAATZ, Z. Anorg. Allg. Chem. **421**, 105 (1976).
- 46) P. KÖLLE, Dissertation in Vorbereitung, Univ. München.
- 47) H.S. TURNER und R.J. WARNE, Proc. Chem. Soc. **1962**, 69.
- 48) W. STORCH, IV International Meeting on Boron Chemistry, Salt Lake City - Snowbird, USA, 1979
- 49) P. PAETZOLD und C.v. PLOTHO, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).
- 50) P. PAETZOLD und C.v. PLOTHO, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1069 (1984).
- 51) T. FRANZ, E. HANECKER, H. NÖTH, W. STÖCKER, W. STORCH G. WINTER, Chem. Ber. **119**, 900 (1986).
- 52) H. PRIGGE, Dissertation Univ. München 1984.
- 53) M.F. LAPPERT, J. SIMPSON und T.R. SPALDING, J. Organomet. Chem. **17**, P1 (1969).

- 54) F.A. DAVIES, I.J. TURCHI und D.N. GREELEY, J. Org. Chem. **36**, 1300 (1971).
- 55) W. BIFFAR, H. NÖTH, H. POMMERENING, R. SCHWERTHÖFFER, W. STORCH und B. WRACKMEYER, Chem. Ber. **114**, 49 (1981).
- 56) H. NÖTH, W. TINHOF und B. WRACKMEYER, Chem. Ber. **107**, 518 (1974).
- 57) B. WRACKMEYER, pers. Mitteilung.
- 58) B. WRACKMEYER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 59) B. WRACKMEYER, J. Magn. Res. **61**, 536 (1985).
- 60) B. WRACKMEYER, ¹¹⁹Sn - NMR - Parameters, Annual Reports on NMR Spectroscopy **16** (1985).
- 61) W. BIFFAR, T. GASPARIS - EBELING, H. NÖTH, W. STORCH, und B. WRACKMEYER, J. Magn. Res. **44**, 54 (1981).
- 62) B. WRACKMEYER, J. Magn. Res. **59**, 141 (1984).
- 63) R.E. HESTER, und K. JONES, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1966**, 317.
- 64) A. BLECHER, B. MATHIASCH und T.N. MITCHELL, J. Organomet. Chem. **184**, 175 (1980).
- 65) D.M. GRANT und E.G. PAUL, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2984 (1964)
- 66) W. STORCH, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 67) H. REMANE und R. HERZBUCH, **Massenspektrometrie in der Organischen Chemie**, aus der Reihe **Wissenschaft**, Vieweg Verlag, Braunschweig, Herausgeber: K. Schwabe 1977.
- 68) K. SISIDO und S. KOZIMA, J. Org Chem. **29**, 907 (1964).
- 69) R.J. ELLNER, E.W. RANDALL und J.J. ZUCKERMANN, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **1**, 109 (1965).
- 70) H. NÖTH, Z. Naturforsch. **16b**, 618 (1961).
- 71) R. KÖSTER und K. IWASAKI, Adv. Chem. Ser. **42**, 148 (1964).
- 72) H. FUSSSTETTER, Dissertation, Univ. München 1977.

- 73) K. BARLOS, H. CHRISTL und H. NÖTH, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 2272.
- 74) Eine bei -78°C der Reaktionslösung entnommene Probe im 10mm NMR - Rohr wird in den Magneten des NMR - Gerätes geschleust. Von dem Punkt an, ab dem das Röhrchen sich zu drehen beginnt, wird in 20 sec - Abständen eine neue Pulsfolge gestartet und die Vorhergehende abgespeichert, bis sich im Spektrum keine Veränderung mehr zeigt.
- 75) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer Verlag Heidelberg 1975, Ergänzungswerk zur 8 Auflage Band **22**, Teil 5.
- 76) L.B. SCOTT und R.C. MORRIS, U.S.Pat. **2821463** (1958).
- 77) S. WEBER, Dissertation, Univ. München 1984.
- 78) H. NÖTH und S. WEBER, Z. Naturforsch **38b**, 1460 (1983).
- 79) Modellbetrachtungen zeigen, daß die N_2BX - Ebene von 38a auf der NBX_2 aus sterischen Gründen praktisch senkrecht stehen muß. Als Folge davon, liegen zwei voneinander unabhängige BN - Bindungen (vgl. Abb 8), wobei jeder die Bindungsordnung von ca. 2 zukommen muß.
- 80) M. SCHWARZ, Diplomarbeit, Univ. München 1984.
- 81) W. RATTAY, Dissertation in Vorber., Univ. München.
- 82) R. STORR, A.N. WRIGHT und C.A. WINKLER, Can. J. Chem. **40**, 1296 (1962).
- 83) R.A. GEANANGEL, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 3697 (1970).
- 84) A.D. BUCKINGHAM, Proc. Chem. Soc. **1962**, 351.
- 85) J. LORBERTH, J. Organomet. Chem. **17**, 151 (1969).
- 86) a) AlCl_4^- ; E. RYTIER, H.A. OYE, S.J. CYVIN und P. KLABOE, J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. **35**, 1185 (1973).
b) GaBr_4^- ; E. CLEMOUNI, J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. **33**, 2325 (1971).
- 87) H.C. CLARK, R.J. O'BRIEN und J. TROTTER, Proc. Chem. Soc.

1963, 85.

- 88) P. OTTO, Diplomarbeit, Univ. München 1983.
- 89) R. LANG, H. NÖTH, P. OTTO und W. STORCH, Chem. Ber. **118**, 86 (1984).
- 90) O. RUFF, H. GRAF, W. HELLNER und KNOCH, Chem. Ber. **39**, 4318 (1906).
- 91) Diese Untersuchungen wurden von Herrn Dr. R. STAUDIGL durch geführt.
- 92) P.I. PAETZOLD, Priv. Mitt. an W. Storch, 1976.
- 93) Bei den Tris(bisorganylthioboryl)aminen beobachtet man Inäquivalenz der Borylgruppen bei -50°C in Lsg.¹⁵⁾.
- 94) J. MASON und K.O. CHRISTE, Inorg. Chem. **22**, 1849 (1983).
- 95) J. KRONER, D. NÖLLE und H. NÖTH, Z. Naturforsch. **28b**, 416 (1973).
- 96) W. STORCH, persönliche Mitteilung.
- 97) H. NÖTH und B. WRACKMEYER, Chem. Ber. **106**, 1445 (1973).
- 98) H. NÖTH und H. VAHRENKAMP, J. Organomet. Chem. **12**, 8 (1968).
- 99) C.E. ERICKSON und F.C. GUNDELOY, Inorg. Chem. **1**, 349 (1962).
- 100) R.O. DUTHALER und J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 4969 (1978).
- 101) M. HESSE, H. MEIER und B. ZEH, **Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979
- 102) R.H. NEILSON und R.L. WELLS, Inorg. Chem. **16**, 7 (1977).
- 103) M.J.S. DEWAR und P. RONA, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2259 (1969).
- 104) Das MASFIT - Program wurde von Herrn Dr. F. BACHMANN entwickelt.
- 105) Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Prof. Dr. H. NÖTH und Herrn Dipl. Chem. W. Rattay durchgeführt.
- 106) A.H. CLARK und C.A. ANDERSON, Chem. Comm. **1969**, 1082.
- 107) J. KRONER, D. NÖLLE, H. NÖTH und W. WINTERSTEIN, Z. Naturforsch. **29b**, 476 (1974).

- 108) W. FUSS und H. BOCK, Chem. Ber. **104**, 1687 (1971).
- 109) J. KRONER, D. PROCH, W. FUSS und H. BOCK, Tetrahedron **28**, 1585 (1972).
- 110) H. BOCK in Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, 1975, Ergänzungswerk zur 8. Auflage Band **23**, Teil 5.
- 111) Die MNDO - Rechnungen wurden von Herrn Dr. J. KRONER durchgeführt.
- 112) Die PE - Spektren wurden von Herrn B. SOULOUKI im Arbeitskreis Prof. Dr. H. BOCK sowie von Herrn Dr. W. SCHMIDT aufgenommen.
- 113) R.J. BOYD und D.C. FROST, Chem. Phys. Letters **1**, 649 (1986).
- 114) T. KOOPMANS, Physica **1**, 104 (1933).
- 115) M.F. LAPPERT, M.R. LITZOW, J. B. PEDLEY, P.N.K. RILEY, J.R. SPALDING, A. TWEEDALE, J. Chem. Soc. **1970**, 2320.
- 116) G.J. BULLEN und P.R. MALLINSON, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 2213.
- 117) R. STAUDIGL, Publikation in Vorbereitung.
- 118) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, **Borverbindungen**, Teil 4, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- 119) a) G. ELTER, O. GLEMSER und W. HERZOG, Chem. Ber. **105**, 115 (1972).
b) G. ELTER, H.J. KÜLPs und O. GLEMSER, Angew. Chem. **87**, 741 (1975); Int. Ed. **14**, 709 (1975).
- 120) J.G. HAASNOOT und W.L. GROEVENVELD, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 597 (1976).
- 121) R.J. WAGNER und J.L. BRADFORD, Inorg. Chem. **1**, 93, 99 (1962).
- 122) K. DEHNICKE und V. FERNANDEZ, Chem. Ber. **109**, 488 (1976).
- 123) a) A.W. LAUBENGeyer, P.C. MOEWS und R.F. PORTER, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1337 (1961).
b) M.A. NEISS und R.F. PORTER, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1438 (1972)

- 124) T. GASPARIS - EBELING und H. NÖTH, Angew. Chem. **96**, 301 (1984);
Int. Ed. **23**, 303 (1984).
- 125) Das in vorliegenden Untersuchungen beobachtete ^{11}B - NMR
Spektrum von 60a entspricht nicht dem in Lit. 111) beschriebenen.
- 126) A.W. LAUBENGLEYER, K. WALTERSON, D.R. BIDINOSTI und R.F.
PORTER, Inorg. Chem. **3**, 519 (1963).
- 127) Q.N. PORTER und J. BALTAS, **Mass Spectrometry of Heterocyclic
Compounds**, J. Wiley Interscience, London 1971.
- 128) R.H. CRAGG und A.F. WESTON, J. Organomet. Chem. **67**, 161 (1974).
- 129) K.E. BLICK, K. NIEDENZU, W. SAWODNY, M. TAKASUKA, T. TOTANI,
und H. WATANABE, Inorg. Chem. **10**, 1133 (1971).
- 130) P.I. PAETZOLD und W. HANSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).
- 131) M.J.C. HEWSON und R. SCHMUTZLER, Org. Synth. **18**, 180 (1938).
- 132) R.O. SAUER, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1707 (1944).
- 133) W. SUNDERMEYER, Angew. Chem. **77**, 241 (1965); Int. Ed. **4**,
222 (1965).
- 134) W. SUNDERMEYER und W. VERBECK, C.A. **68**, P2989g (1968).
- 135) R.A. KOZESCHKOW, Chem. Ber. **66**, 1661 (1933).
- 136) Sowohl das Methyl -, als auch das Ethylsubstituierte Tri -
stannylamin wurden durch ein modifiziertes Verfahren⁶⁸⁾ aus
 Me_3SnCl bzw. Et_3SnCl und NaNH_2 dargestellt.
- 137) $\text{tBu} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ wurde aus $\text{tBu} - \text{NHLi}$ und Me_3SnCl
durch eine modifizierte Vorschrift dargestellt nach
R. MARSCHALL, Diplomarbeit, Univ. München 1986.
- 138) H.W. ROESKY und H. WIETZER, Chem. Ber. **107**, 3186 (1974).
- 139) H. NÖTH und S. LUKAS, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).
- 140) A.J. BANISTER, N.N. GREENWOOD, B.P. STRAUGHAM und J. WALKER,
J. Chem. Soc **1964**, 995.

- 141) P. CHABRIER und S.H. RENARD, Compt. Rend. **228**, 850.
- 142) Nach R. KÖSTER und M.A. GRASSBERGER, Liebigs Ann. **719**,
619 (1968) aus $i\text{Pr}_3\text{B}$ und BCl_3 mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ als Katalysator.
- 143) H. NÖTH und P. FRITZ, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 304 (1963).
- 144) H. NÖTH und H. VAHRENKAMP, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- 145) V.S. PETROSYAN, **Tin Compounds**, aus der Reihe **Progress in NMR Spectroscopy**, Vol. 11, 115 (1977).

LEBENS LAUF

Name	Otto	
Vornamen	Peter, Frank	
Anschrift	Heßstr. 77, 8000 München 40, 089/1231584	
Geboren	25.04.59 in Hannover, BRD	
Familienstand	ledig	
Nationalität	USA	
Eltern	Volker und Marianne Otto geb. Liese	
Schulbesuch	1965 – 1966	Wayne Elementary School, Dayton/Ohio (USA)
	1966 – 1968	Hillside Elementary School, Torrance/Calif. (USA)
	1968 – 1970	Vista Grande Elementary School, Palos Verdes/ Calif. (USA)
	1970 – 1972	Ridgecrest Junior High School, Palos Verdes/ Calif. (USA)
	1972 – 1977	Münchener Internationale Schule, Percha/Starn - berg
	Juni 1977	Abschluß der Schulausbildung mit GCE – A – Level Prüfungen (von der University of London gestellt)
Studium	1977 – 1983	Chemiestudium an der Ludwig Maximilians - Universität München
	Nov. 1982	Mündliche Diplomprüfung
	Jan. 1983 –	Anfertigung einer Diplomarbeit unter Anleitung
	Juli 1983	von Prof. Dr. H. Nöth am Institut für Anor - ganische Chemie der Universität München
	Nov. 1983 –	Anfertigung einer Doktorarbeit unter Anleitung

Jan. 1986

von Prof. Dr. H. Nöth am Institut für Anor-
ganische Chemie der Universität München

Beruflicher

seit

Wissenschaftliche Hilfskraft im Anorganisch-

Werdegang

1. Aug. 84

chemischen Praktikum für Biologen I und im
Organisch-chemischen Praktikum für Lehramtsstudenten
am Institut für Anorganische Chemie der Universität
München

